

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-059009

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

B01D 53/86

B01J 21/16

B01J 27/24

B01J 32/00

B01J 33/00

F01N 3/10

F01N 3/28

(21)Application number : 2001-122055

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : YAMADA MASANORI
NAKANISHI TOMOHIKO
ANDO YOSHIYASU

(30)Priority

Priority number : 2000167098

Priority date : 05.06.2000

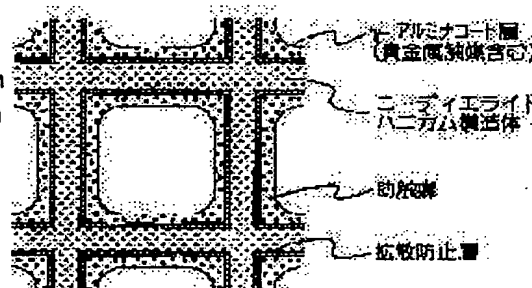
Priority country : JP

(54) CERAMIC CARRIER AND CERAMIC CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ceramic carrier used in a catalyst for cleaning NO_x of a lean burn engine, low in cost, excellent in high temperature durability and capable of keeping catalytic activity over a long period of time, and to produce a ceramic catalyst.

SOLUTION: The ceramic carrier to be used is constituted by forming a diffusion preventing layer, which prevents the diffusion of an alkali metal, an alkaline earth metal, or the like, supported as an NO_x occluding material, on the surface of a cordierite honeycomb structure. The diffusion preventing layer comprises a ceramic material such as Y₂O₃, NiO, CeO₂, or the like, with a melting point of >1,000° C, not reacting with the alkali metal, the alkaline earth metal, or the like, at temperature up to 1,000° C, and, since the internal diffusion of a catalytic component such as potassium, or the like, and the reaction thereof with cordierite are prevented by the diffusion preventing layer, catalytic capacity is not lowered and durability is largely enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-59009
(P2002-59009A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチワード (参考)	
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P	3 G 0 9 1
			3 0 1 L	4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86	Z A B	21/16	A	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/16		27/24	A	
27/24		32/00		

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-122055 (P2001-122055)
(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)
(31) 優先権主張番号 特願2000-167098 (P2000-167098)
(32) 優先日 平成12年6月5日 (2000. 6. 5)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004695
株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(72) 発明者 山田 正徳
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
(74) 代理人 100067596
弁理士 伊藤 求馬

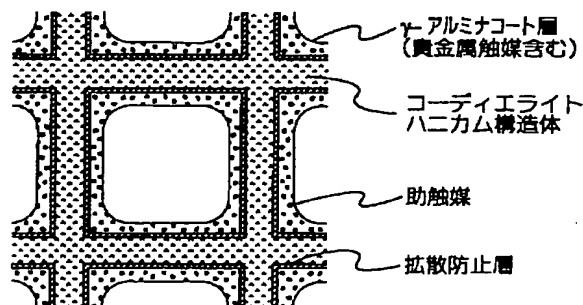
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック担体およびセラミック触媒体

(57) 【要約】

【課題】 リーンバーンエンジンのNO_x浄化用触媒に用いられ、安価で高温耐久性に優れ、触媒性能を長期に渡り維持することができるセラミック担体およびセラミック触媒体を得る。

【解決手段】 コーディエライトハニカム構造体の表面に、NO_x吸蔵材として担持されるアルカリ金属、アルカリ土類金属等の拡散を防止する拡散防止層を形成したセラミック担体を用いる。拡散防止層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属等と1000℃までの温度で反応せず、融点が1000℃より高いY₂O₃、NiO、CeO₂等のセラミック材料よりなり、拡散防止層によりカリウム等の触媒成分が内部に拡散するのを阻止し、コーディエライトと反応するのを防止できるので、触媒性能が低下せず、耐久性が大きく向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックハニカム構造体の表面に、担持される触媒成分の拡散を防止する拡散防止層を形成してなり、該拡散防止層が、使用温度条件下において上記触媒成分と実質的に反応することがなく、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料からなることを特徴とするセラミック担体。

【請求項2】 流路方向の熱膨張係数が 1.5×10^{-4} /°C以下である請求項1記載のセラミック担体。

【請求項3】 上記拡散防止層を構成するセラミック材料の融点が1000°C以上である請求項1または2記載のセラミック担体。

【請求項4】 上記セラミックハニカム構造体が上記触媒成分に対し反応性を有する材料からなる請求項1ないし3のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項5】 上記セラミックハニカム構造体がSiを含むセラミック材料からなる請求項4記載のセラミック担体。

【請求項6】 上記セラミックハニカム構造体がコーディエライトである請求項5記載のセラミック担体。

【請求項7】 上記触媒成分がアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1ないし6のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項8】 上記触媒成分がカリウムを含む請求項7記載のセラミック担体。

【請求項9】 上記拡散防止層の気孔率が50%以下である請求項1ないし8のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項10】 上記拡散防止層を構成するセラミック材料が、α型以外のアルミナ、Ni、Cu、Zn、Y、およびランタノイド元素から選ばれる少なくとも1種を含む金属酸化物からなる請求項1ないし9のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項11】 上記拡散防止層の厚さが上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下である請求項1ないし10のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項12】 上記拡散防止層が、ディップ法、PVD法またはCVD法にて形成されている請求項1ないし11のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項13】 上記拡散防止層がディップ法で形成され、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返して形成されている請求項1ないし12のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項14】 上記拡散防止層が、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の粒子を均一分散したスラリーをディップ液として用いるディップ法で形成されている請求項1ないし13のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項15】 上記拡散防止層が、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の原料がイオン状態で

均一に存在する溶液をディップ液として用いるディップ法で形成されている請求項1ないし13のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項16】 上記セラミックハニカム構造体と上記拡散防止層の間に、これらと異なる熱膨張係数を有し、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料からなる中間層を少なくとも1つないしそれ以上形成してなる請求項1ないし15のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項17】 上記上記中間層の厚さが、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下である請求項16記載のセラミック担体。

【請求項18】 上記中間層が、ディップ法、PVD法またはCVD法にて形成されている請求項16または17記載のセラミック担体。

【請求項19】 上記中間層がディップ法で形成され、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返して形成されている請求項16ないし18のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項20】 上記中間層が、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の粒子を均一分散したスラリーをディップ液として用いるディップ法で形成されている請求項16ないし19のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項21】 上記中間層が、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の原料がイオン状態で均一に存在する溶液をディップ液として用いるディップ法で形成されている請求項16ないし19のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項22】 上記拡散防止層および上記中間層の少なくとも一方を構成するセラミック粒子の一次粒子の平均粒径が、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下である請求項1ないし21のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項23】 上記拡散防止層および上記中間層の少なくとも一方を構成するセラミック粒子の一次粒子の平均粒径が、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径の10分の1以下である請求項22記載のセラミック担体。

【請求項24】 上記中間層を構成するセラミック材料が、上記セラミックハニカム構造体および上記拡散防止層を構成するセラミック材料と結晶形、異方性、構成元素または化合物組成において異なるセラミック材料、または上記セラミックハニカム構造体および上記拡散防止層を構成するセラミック材料の混合物ないし複合化合物である請求項16ないし23のいずれか記載のセラミック担体。

【請求項25】 上記請求項1ないし24のいずれか記載のセラミック担体の表面に、上記触媒成分を含む触媒成分担持層を形成してなることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項26】 上記触媒成分担持層に担持される上記触媒成分が、少なくともカリウムを含み、上記セラミック担体が、セラミックハニカム構造体とその表面に形成されてカリウムの拡散を防止する拡散防止層からなり、上記拡散防止層は、使用温度条件下においてカリウムと実質的に反応することがなく、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料からなる請求項25記載のセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関からの排気ガスを浄化する排ガス浄化用触媒、詳しくはリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンの排ガス浄化用触媒の担体として最適なセラミック担体、およびこれを用いたセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車から排出されるCO、HC、NO_xを同時に浄化する、いわゆる三元触媒が広く使用されている。近年、自然環境の保護のために、さらなる排出ガスのクリーン化とCO₂排出量の低減が要求されており、燃費向上による排出ガス量の低減が可能な希薄燃焼（リーンバーン）方式が広く採用されている。ところが、従来の三元触媒は、リーン側（酸素過剰雰囲気）でNO_x浄化性能が低下することから、本来の機能を発揮することができず、これを補うために、NO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。これは、通常の三元触媒に用いられるPt、Rh等の貴金属触媒に加えて、リーン雰囲気ではNO_xを吸蔵し、ストイキ（理論空燃比）ないしリッチ雰囲気中で吸蔵されたNO_xを放出・浄化するNO_x吸蔵材を助触媒として添加してなり、NO_x吸蔵材には、塩基性の強いNa、K、Cs等のアルカリ金属やMg、Sr、Ba等のアルカリ土類金属が使用されている。

【0003】NO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒は、例えば、特開平6-31139号公報に記載があり、低熱膨張材料で耐熱性に優れるコーディエライト等のセラミックからなるハニカム担体にγ-アルミナ等の多孔質体をコートし、アルカリ金属酸化物とPtを担持させた触媒によって、リーン状態でのNO_x排出量の低減が可能であることが記載されている。ただし、NO_x吸蔵材であるアルカリ金属の塩基性が強すぎるとHC浄化性能が低下するので、目的とする性能に合わせてNO_x吸蔵材を選択している。

【0004】一方、近年、排気ガス温度が高温化しており、これに伴い排ガス浄化用触媒の高温耐久性の向上が重要となっている。ところが、コーディエライト担体にアルカリ金属をNO_x吸蔵材として担持した触媒は、排気ガス温度が高くなると、NO_x吸蔵能の低下と、コーディエライト担体の劣化を引き起こす問題があった。これは、アルカリ金属が多孔性のγ-アルミナ等よりなる

コート層内を容易に通過してコーディエライト中のSiと反応することが原因と考えられ、特開平10-165817号公報では、その対策としてコーディエライト担体に代えてSiを含まない低熱膨張材料からなる担体を使うことを提案している。

【0005】しかしながら、特開平10-165817号公報に例示される、α-アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、チタン酸アルミニウム、ステンレス鋼、Fe-Al-Cr合金のうち、実用上十分に低い熱膨張率を示すのは、非常に密度の大きな（重い）チタン酸アルミニウムのみである。つまり、チタン酸アルミニウムは車両軽量化の面で不利である上、メタル担体は価格が高いという問題がある。他のセラミック材料は、熱膨張率が大きく、耐熱衝撃性を考慮すると実用的でない。このように、コーディエライトに代わる低熱膨張率で安価な担体材料は、得られていないのが実状である。

【0006】特開平10-137590号公報には、セラミック担体上にシリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナの少なくとも1つ以上からなるコーティング層を設けた上に、アルカリ金属、アルカリ土類金属を担持した排ガス浄化フィルタが開示され、コーティング層によって、触媒成分のフィルタ内部への拡散が抑制されることが記載されている。しかしながら、本発明者等が検討した結果、これらコーティング層の材料は、排ガス浄化用触媒の使用温度である約800℃の条件において、アルカリ金属、アルカリ土類金属と反応して化合物を生成することが判明した。つまり、800℃以上の高温条件では、アルカリ金属、アルカリ土類金属がコーティング層と反応し、さらに余剰のアルカリ金属、アルカリ土類金属が内部を拡散してフィルタ表面に達し、これと反応することが可能である。従って、排気ガスの最高温度が1000℃付近まで上昇する現状では、これら材料からなるコーティング層により、アルカリ金属、アルカリ土類金属の拡散を抑えることは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安価で高温耐久性に優れ、しかも、助触媒として担持されるNO_x吸蔵材としてのアルカリ金属、アルカリ土類金属と反応して、触媒性能を低下させることがなく、リーンバーンエンジンの排ガス浄化用触媒に用いられて、必要な触媒性能を長期に渡り維持することができるセラミック担体およびセラミック触媒体を実現することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1の発明は、セラミックハニカム構造体の表面に、担持される触媒成分の拡散を防止する拡散防止層を形成してなるセラミック担体であって、該拡散防止層を、使用温度条件下において実質的に上記触媒成分と反応することがなく、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料で構成したものである。

【0009】上記拡散防止層は、触媒の使用温度において上記触媒成分と実質的に反応しないので、上記拡散防止層内部に上記触媒成分が拡散することがない。よって、拡散した上記触媒成分が上記セラミックハニカム構造体の表面に達してこれと反応することが防止できる。また、上記拡散防止層は、触媒の使用最高温度より融点が高いので、熔融により拡散防止効果が低下することがない。このため、上記セラミックハニカム構造体を、安価で高温耐久性に優れるコーディエライトで構成することが可能で、しかも触媒性能を長期に渡り維持することができるので、リーンバーンエンジンの排ガス浄化用触媒として最適である。

【0010】請求項2の発明では、上記セラミック担体を、流路方向の熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のものとする。これにより、耐熱衝撃性が向上し、高温の排気ガスが流入する排ガス浄化用触媒に使用しても、耐熱衝撃破壊のおそれが小さい。

【0011】請求項3の発明では、上記拡散防止層を構成するセラミックス材料の融点を 1000°C 以上とする。排ガス浄化用触媒に用いる場合、最高温度が 1000°C を超えることがないので、融点が 1000°C 以上のセラミックス材料であれば、上記拡散防止層が熔融して機能を低下させることがない。

【0012】請求項4の発明では、上記セラミックハニカム構造体を、上記触媒成分に対し反応性を有する材料、例えば、請求項5の発明のように、Siを含むセラミック材料とする。Siを含むセラミック材料は、NO_x吸蔵材等の触媒成分と反応しやすいので、このような場合に、上記拡散防止層を設けることで、反応による劣化を防止することができる。具体的には、請求項6の発明のように、上記セラミックハニカム構造体として、安価で熱膨張係数の低いコーディエライトを用いると、コスト低減、耐熱衝撃性の向上効果が高い。

【0013】請求項7の発明では、上記触媒成分が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種を含む。これら金属は、排ガス浄化用触媒におけるNO_x吸蔵材として用いられ、具体的には、請求項8の発明のように、上記触媒成分としてカリウムが好適でNO_x吸蔵効果が高い。ただし、担体内部への拡散による性能低下の懸念があり、本発明の拡散防止層を設けたセラミック担体を用いることにより、効果的に拡散を防止できる。

【0014】請求項9の発明では、上記拡散防止層の気孔率を50%以下とする。上記拡散防止層として気孔率が50%以下の層を形成することで、通常の使用条件下で上記セラミックハニカム構造体中へ触媒成分を通過させることなく、拡散を抑制することが可能となる。

【0015】請求項10の発明では、上記拡散防止層を構成するセラミックス材料を、α型以外のアルミナ、Ni、Cu、Zn、Y、およびランタノイド元素から選

れる少なくとも1種を含む金属酸化物とする。これらセラミックス材料は、融点が 1000°C 以上で、請求項7の上記触媒成分と反応することがないので、その拡散を確実に防止して、触媒性能を維持することができる。

【0016】請求項11の発明では、上記拡散防止層の厚さを、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下とする。平均細孔径の値よりも大きいと、ハニカム構造体の細孔が埋まって、拡散防止層の上に形成されるγ-アルミナ等のコート層との密着性が悪くなりやすいが、平均細孔径より薄く形成することでこれを防止できる。

【0017】請求項12では、上記拡散防止層を、ディップ法、PVD法またはCVD法にて形成する。これらいずれの方法によっても、上記セラミックハニカム構造体の表面に上記拡散防止層を良好に形成して、触媒成分の拡散を防止することができる。

【0018】請求項13では、上記拡散防止層をディップ法で形成し、その際に、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返して形成する。ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する過程において発生する微少な亀裂を、さらにディップ液への浸漬、乾燥、焼成を繰り返すことで、減少させ、表面に亀裂の少ない高品質の上記拡散防止層を形成できるので、使用条件下で触媒成分がハニカム構造体中に拡散するのを防止する効果が高い。

【0019】請求項14では、上記拡散防止層を、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の粒子を均一分散したスラリーをディップ液として用いるディップ法で形成する。セラミック粒子が均一に、好ましくは一次粒子の状態で分散したディップ液中に浸漬することで、乾燥、焼成時に、セラミック粒子同士の凝集による未被覆部分の発生、膜厚の不均一による亀裂発生等を抑制し、使用条件下で触媒成分がハニカム構造体中に拡散するのを防止する効果を高める。

【0020】請求項15では、上記拡散防止層を、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の原料がイオン状態で均一に存在する溶液をディップ液として用いるディップ法で形成する。上記セラミック材料となる金属元素をイオン状態で均一に存在させたディップ液中に浸漬させ、その後所定のガス雰囲気中で処理することで、上記セラミックハニカム構造体の細部までディップ液を浸透させることができ、未被覆部分のない上記拡散防止層を形成して、触媒成分の拡散防止効果を高めることができる。

【0021】請求項16の発明では、上記セラミックハニカム構造体と上記拡散防止層の間に、これらと異なる熱膨張係数を有し、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料からなる中間層を少なくとも1つないしそれ以上形成する。

【0022】上記中間層は、上記拡散防止層の形成温度

条件下、あるいは、触媒の使用温度条件下等の温度履歴負荷時において、上記セラミックハニカム構造体との熱膨張率差によって、上記拡散防止層に発生する応力あるいは亀裂を低減し、セラミックハニカム構造体中への触媒成分の拡散を防止する拡散防止層の上記効果を、十分発揮させることが可能になる。また、上記中間層は、触媒の使用最高温度より融点が高いので、溶融により拡散防止効果が低下することがない。

【0023】請求項17では、上記拡散防止層および上記中間層の厚さを、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径の値以下とする。平均細孔径の値よりも小さくすることで、上記拡散防止層および上記中間層の形成によりハニカム構造体の細孔が埋まって、上記拡散防止層上のγ-アルミナ等のコート層との密着性が低下するのを防止できる。

【0024】請求項18では、上記中間層を、ディップ法、PVD法またはCVD法にて形成する。これらいずれの方法によっても、上記セラミックハニカム構造体の表面に上記中間層を良好に形成して、上記拡散防止層による触媒成分の拡散防止効果を高めることができる。

【0025】請求項19では、上記中間層をディップ法を形成し、その際に、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返して形成する。これにより、上記請求項13と同様にして表面に亀裂の少ない高品質の上記中間層が得られ、その上に上記拡散防止層を良好に形成して、触媒成分の拡散を効果的に防止することができる。

【0026】請求項20では、上記中間層を、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の粒子を均一分散したスラリーをディップ液として用いるディップ法で形成する。これにより、上記請求項14と同様にして未被覆部分や亀裂のない高品質の上記中間層が得られ、その上に上記拡散防止層を良好に形成して、触媒成分の拡散を効果的に防止することができる。

【0027】請求項21では、上記中間層を、水溶性あるいは非水溶性溶媒に上記セラミック材料の原料がイオン状態で均一に存在する溶液をディップ液として用いるディップ法で形成する。これにより、上記請求項15と同様にして未被覆部分や亀裂のない高品質の上記中間層が得られ、その上に上記拡散防止層を良好に形成して、触媒成分の拡散を効果的に防止することができる。

【0028】請求項22では、上記拡散防止層および上記中間層の少なくとも一方を構成するセラミック粒子の一次粒子の平均粒径を、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下とする。好ましくは、請求項23のように、上記セラミック粒子の一次粒子の平均粒径を、上記セラミックハニカム構造体の平均細孔径の10分の1以下とすることで、上記拡散防止層または上記中間層を、上記セラミックハニカム構造体の細孔表面にも均一に形成可能となり、使用条件下で触媒成分がハニカム構

造体中に拡散するのを防止する効果を高める。

【0029】請求項24のように、上記中間層を構成するセラミック材料は、上記セラミックハニカム構造体および上記拡散防止層を構成するセラミック材料と結晶形、異方性、構成元素または化合物組成において異なるセラミック材料であっても、または上記セラミックハニカム構造体および上記拡散防止層を構成するセラミック材料の混合物ないし複合化合物であってもよい。いずれによっても、その上に上記拡散防止層を良好に形成して、触媒成分のハニカム構造体中への拡散を防止することができる。

【0030】請求項25はセラミック触媒体の発明で、上記請求項1ないし24のいずれか記載のセラミック担体の表面に、上記触媒成分を含む触媒成分担持層を形成してなり、例えば、本発明のセラミック担体にγ-アルミナ等のコート層を形成し、触媒を担持させて得られる。好適には、請求項26の発明のように、上記触媒成分担持層に担持される上記触媒成分が、少なくともカリウムを含み、上記セラミック担体は、セラミックハニカム構造体とその表面に形成されてカリウムの拡散を防止する拡散防止層からなる。この拡散防止層を、使用温度条件下においてカリウムと実質的に反応することがなく、かつ使用最高温度より融点が高いセラミック材料で構成することにより、カリウムが上記セラミック担体内部に拡散するのを防止でき、コスト低減と触媒性能の向上を両立できる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセラミック担体は、図1に示すように、コーディエライト等のセラミック材料よりなるセラミックハニカム構造体と、その表面に形成されて、担持される触媒成分の拡散を防止する拡散防止層とからなる。また、必要に応じて、図2に示すように、セラミックハニカム構造体と拡散防止層の間に、これらと異なる熱膨張係数の中間層を形成することもできる。このような構成のセラミック担体の表面に、触媒成分を含む触媒担持層として、γ-アルミナ等よりなるコート層を形成し、触媒を担持させたセラミック触媒体は、内燃機関、例えば、リーンバーンエンジンの排ガス浄化用触媒として好適である。この場合の触媒には、通常、Pt等の貴金属触媒に加えて、NOx吸蔵材等の助触媒が使用される。NOx吸蔵材は、例えば、Na、K、Cs等のアルカリ金属およびMg、Sr、Ba等のアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を触媒成分として含み、好ましくは、NOx吸蔵能に優れたバリウム、カリウムが好適に用いられる。

【0032】コーディエライトは、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ の化学式で表される酸化物である。コーディエライトは、低熱膨張材料であり、耐熱性が良好なことから触媒担体として一般的である。このため、表

面に拡散防止層を設けたセラミック担体として用いられ
た場合においても流路方向の熱膨張係数を十分低く保
ち、高温使用時の耐熱衝撃性を向上させる。ただし、 NO_x 吸蔵型の排ガス浄化用触媒では、助触媒中のアルカ
リ金属およびアルカリ土類金属と反応しやすく、その理
由がコーディエライト中の Si にあることが確認されて
いる。セラミックハニカム構造体材料として、コーディ
エライト以外の Si を含むセラミック材料、例えば、 SiC 、 Si 、 N 、ムライト等を用いた場合、あるいは、 Si に限らず、触媒成分と反応性を有するセラミッ
ク材料を用いた場合にも、同様の問題が生じる。

【0033】そこで、本発明では、コーディエライト等
の触媒成分と反応性を有するセラミックハニカム構造体
をセラミック担体として用いるに際し、その表面に拡散
防止層を設けることによって、 NO_x 吸蔵材等の触媒成
分とセラミックハニカム構造体との反応を阻止する。拡
散防止層は、使用温度条件下において、 NO_x 吸蔵材等
の拡散を防止しようとする触媒成分と反応性が低く、かつ
使用最高温度より融点が高いセラミック材料で構成す
る。排ガス浄化用触媒の場合、使用時の触媒温度は、通
常、 800°C 程度で、最高温度 1000°C 付近まで上昇
するため、 1000°C 以下でアルカリ金属、アルカリ土
類金属等の触媒成分と反応せず、 1000°C 以上の融点
を有するセラミック材料を用いればよい。融点が 1000°C
未満であると、使用最高温度で拡散防止層が溶融す
るため、拡散防止効果が低下する。

【0034】拡散防止層を構成するセラミック材料の具
体例としては、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等の α 型以外のアルミ
ナ、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Y 、および La 、 Ce 、 Er 、
 Yb 等のランタノイド元素から選ばれる少なくとも1種
を含む金属酸化物が挙げられる。これら金属酸化物は、
 NO_x 吸蔵材としてのアルカリ金属、アルカリ土類金属
との反応性が低い材料であるので、触媒成分をセラミッ
ク担体表面にとどめ、内部への拡散を防止できる。この
効果を得るには、拡散防止層の気孔率はできるだけ低い
方がよく、好適には気孔率が50%以下であることが好
ましい。

【0035】ここで、セラミックハニカム構造体から表
面につながる亀裂が存在する場合、触媒成分の拡散経路
となり得るため、拡散防止層としては、亀裂が少ないこ
とが好ましい。コーディエライトのような低熱膨張材料
に比べて、一般に他のセラミック材料は熱膨張係数が大
きく、上記拡散防止層を構成するセラミック材料も例外
ではない。このため、上記拡散防止層を、セラミックハ
ニカム構造体となるコーディエライトよりも熱膨張係数
が大きいセラミック材料で構成すると、高温使用時ある
いは拡散防止層を高温下で形成する時に、熱膨張差で剥
離したり、拡散防止層とセラミックハニカム構造体のい
ずれかまたは両方に亀裂が生じるおそれがある。拡散防
止層はハニカム構造体に比べて十分に薄く形成されるた

め、熱変形によって生じる応力に対して歪を生じやす
く、拡散防止層とハニカム構造体の熱膨張差で拡散防止
層の内外に生じる温度差によって、発生する熱応力が大
きくなり、亀裂を生じやすくなる。

【0036】そこで、このような場合、セラミックハニ
カム構造体と拡散防止層の間に、これらと異なる熱膨張
係数のセラミック材料からなる中間層を少なくとも1つ
ないしそれ以上形成する。この中間層も、拡散防止層と
同様の理由で、使用最高温度より融点が高いセラミック
材料、好ましくは、 1000°C 以上の融点を有するセラ
ミック材料で構成するのがよい。

【0037】中間層を、熱膨張係数がハニカム構造体と
拡散防止層の間にあるセラミック材料で構成する場合に
は、熱膨張の緩衝層として、一方、熱膨張係数が拡散防
止層より大きいセラミック材料で構成する場合には、拡
散防止層に生じる応力の犠牲層として作用し、いずれ
も、拡散防止層に亀裂が生じないようにして、触媒成分
の拡散経路を生じない効果が得られる。ただし、犠牲層
として利用する場合には、ハニカム構造体、中間層、拡
散防止層の接着強度が低下し剥離を生じるおそれがある
ため、好ましくは緩衝層として構成するのがよい。

【0038】中間層を構成するセラミック材料として
は、セラミックハニカム構造体および拡散防止層を構成
するセラミック材料と結晶形、異方性、構成元素または
化合物組成において異なるセラミック材料でも、ハニカ
ム構造体および拡散防止層を構成するセラミック材料を
組み合わせた材料、例えば、混合層や複合化合物層であ
ってもよい。あるいは、中間層を複数層形成して、構成
材料を段階的に変化させてもよく、熱膨張係数の違いを
利用して、拡散防止層の亀裂を抑制する効果が得られ
る。いずれの場合もハニカム構造体と拡散防止層の熱膨
張係数に近いセラミック材料を選定する方が、熱膨張差
による亀裂の抑制には有利である。

【0039】中間層を構成するセラミック材料の具体例
としては、 Al 、 TiO_2 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 AlN 、 TiO_2 、等が挙げられる。その他、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 NiO 、 CuO 、 MgO 、 La_2O_3 、 Er_2O_3 、等の酸化
物（複合酸化物も可）や、炭化物、窒化物等の非酸化物
（複合非酸化物も可）も使用可能であり、熱膨張係数が
異なるセラミック材料であれば、緩衝層または犠牲層と
して熱膨張係数に応じて材料を選択することができる。
各セラミック材料の一般的な熱膨張係数については、セ
ラミックス協会編集「セラミックスの機械的性質」、
「材料の知識」等参照）に記載されている。

【0040】上記構成のセラミック担体を製作する方法
について説明する。セラミックハニカム構造体がコーディ
エライトからなる場合、コーディエライト化原料とし
ては、一般に、タルク、カオリン、アルミナ等の酸化物

が使用され、これらコーディエライト化原料を、上記理論組成となるように調合し、バインダ、潤滑剤、保湿剤等の成形助剤、および水を添加して混練し、押出成形することによりハニカム成形体を得る。この成形体を大気中で加熱して脱脂した後、焼成してハニカム構造体とする。

【0041】このセラミックハニカム構造体の表面に、拡散防止層および中間層を形成する方法としては、拡散防止層あるいは中間層を構成するセラミックス材料を含むディップ液に、セラミックハニカム構造体を浸漬するディップ法を用いることができる。ディップ液の調製は、所望のセラミックス材料の微粒子を溶媒に分散させる方法、または、金属アルコキシド等を出発原料として加水分解する等により目的とするセラミック材料またはその前駆体を含むディップ液を得る方法等、いずれの方法によってもよい。その後、通常の方法で乾燥、焼成することにより拡散防止層を形成することができる。あるいは、スパッタ、蒸着等のPVD法、または有機金属ガスを用いるCVD法等、公知の薄膜形成技術を用いて拡散防止層を形成しても、もちろんよい。

【0042】ディップ法を用いて亀裂の少ない拡散防止層および中間層を形成する方法として、ディップ液への浸漬、乾燥、焼成の一連の工程を複数回繰り返す方法を採用することができる。これにより、以前の浸漬、乾燥、焼成の過程で発生した微少な亀裂を塞ぎ、表面につながる亀裂をなくすることができる。一般的に、ディップ液に用いる溶媒は、水溶性または非水溶性溶媒に大別され、これら溶媒中にセラミック粒子またはその原料を均一に分散させたディップ液を使用する。好ましくは、セラミック粒子を凝集させることなく、一次粒子の状態で均一に分散されているディップ液を用いるのがよく、このディップ液にハニカム構造体を浸漬することで、拡散防止層および中間層を均一に所望の膜厚でハニカム構造体の表面に形成することができる。

【0043】ここで、拡散防止層および中間層を形成するセラミック粒子は、一次粒子の平均粒径が、セラミックハニカム構造体の平均細孔径以下であることが好ましく、細孔内表面に拡散防止層および中間層を均一に形成可能である。細孔表面の凹凸形状に合致して拡散防止層および中間層を均一に形成するには、平均細孔径の10分の1以下であるとより好ましい。拡散防止層および中間層の厚さは、セラミックハニカム構造体の平均細孔径の値以下であることが好ましい。拡散防止層および中間層の厚さは、 γ -アルミナ等のコート層をコートする時の接着強度に影響し、拡散防止層および中間層の厚さが平均細孔径の値より大きいと、セラミックハニカム構造体の細孔が拡散防止層および中間層で埋められ、アンカー効果がなくなって、後からコートするコート層の接着力が劣り、熱膨張差で剥離する問題が生じる。例えば、コーディエライトの場合、平均細孔径は、通常、 $5\mu\text{m}$

程度であるので、拡散防止層および中間層の厚さは $5\mu\text{m}$ 程度ないしそれ以下であればよい。また、拡散防止層および中間層の一次粒子の平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 程度ないしそれ以下であればよい。

【0044】さらに、サブミクロンあるいはそれ以下のより小さな細孔または亀裂の表面に拡散防止層および中間層を形成する方法として、ディップ液を、水溶性あるいは非水溶性溶媒に、拡散防止層および中間層を構成するセラミック材料の原料をイオン状態で均一に存在させた溶液とし、このディップ液に、ハニカム構造体を十分浸漬した後、所定の高圧雰囲気下で十分な処理を行う方法を採用することができる。例えば、セラミック材料の金属成分イオンを含むディップ液を用い、酸化物であれば酸化雰囲気、窒化物であれば窒素雰囲気中で熱処理すればよい。この方法によると、ハニカム構造体の細孔あるいは亀裂の細部までディップ液を浸透させて、その表面に拡散防止層または上記中間層を形成することができるので、拡散防止層から内部のハニカム構造体に通ずる触媒成分の拡散経路を遮断することができる。

【0045】以上の方法で製作した拡散防止層を有するセラミック担体の表面に、ディップ法等の公知の方法で、 γ -アルミナ等よりなるコート層を形成し、触媒を担持させることによりセラミック触媒体が得られる。Pt等の貴金属触媒、 NO_x 吸蔵材等の助触媒は、 γ -アルミナを含むスラリー中に分散させて、コート層の形成と同時に担持させても、セラミック担体に γ -アルミナをコートした後、触媒成分を含む溶液に浸漬、乾燥することにより担持させてもよい。

【0046】このようにして得られる拡散防止層を有するセラミック担体は、流路方向の熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下と十分小さく、高温使用時にセラミック担体が熱衝撃で破壊するといったおそれが極めて小さい。よって、このセラミック担体に触媒担持層を形成したセラミック触媒体は、例えば、リーンバーンシステムの自動車排ガス浄化用触媒として好適に用いられ、耐熱衝撃性と触媒性能を両立できる。拡散防止層がない従来構成では、 600°C 程度から NO_x 吸蔵材等の触媒成分の拡散が始まるため、最高温度が 1000°C 程度まで上昇する使用環境では、触媒成分の拡散による触媒性能の低下、触媒成分との反応による担体の劣化等が問題となる。これに対し、本発明では、セラミック担体表面を、触媒成分と反応性のないセラミック材料からなる拡散防止層が覆っているので、触媒成分が拡散防止層内部、さらにセラミックハニカム構造体中へ拡散することがない。よって、拡散による触媒性能の低下や担体の劣化のおそれがなく、その機能を長期的に渡り維持するセラミック触媒体を実現できる。また、セラミックハニカム構造体材料が制限されず、触媒成分と反応しやすいSiを含むセラミック材料を用いることもできるので、コーディエライトを用いれば低コストで耐熱衝撃性に優れた排ガ

ス浄化用触媒が得られる。

【0047】

【実施例】以下に本発明の効果を確認するための実施例および比較例を示す。コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、および水酸化アルミニウムを使用し、これら原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練したものを、セル壁厚100 μ m、セル密度400cps i (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に押出成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気中で800℃まで加熱して脱脂した後、1390℃で2時間保持することにより焼成した。

【0048】得られたハニカム構造体に、 γ -Al₂O₃、Y₂O₃、NiO、CuO、ZnOと、ランタノイド元素の酸化物であるLa₂O₃、CeO₂、Er₂O₃、Yb₂O₃よりなる拡散防止層を、それぞれ表1に示すコート方法で形成し、大気中、1000℃で焼き付けたセラミック担体を製作した(実施例1~9)。さらに、実施例1~9の拡散防止層を形成する前に、Al₂O₃、TiO₂、ZnO、Y₂O₃、AlN、Al₂O₃、TiO₂よりなる中間層を、それぞれ表1に示すコート方法で形成し、その後、同様にして拡散防止層を形成したセラミック担体を製作した(実施例10~18)。

【0049】コート方法のうち、酸化物法とあるのは金属酸化物微粒子を用いて調製したディップ液を用いるディップ法で、ハニカム構造体に予め前処理(化学的手法、電気化学的手法等)によって担持しやすくするか、または機械的操作(超音波振動装置、真空ポンプ、遠心分離器等)を加えて細孔表面まで均一に充填するようにした。アルコキシド法とあるのは金属アルコキシドを出

発原料として調製したディップ液を用いるディップ法である。また、PVD法とあるのは、スパッタ、蒸着等を用い、金属ターゲットを酸素ガス流下で、またはその酸化物あるいは非酸化物のターゲットを、形成する膜(材料、膜質)に応じて不活性ガス、窒素、酸素等の酸化ガス、水素等の還元ガスの少なくとも1つを用いて、そのガス流下で成膜する方法で、CVD法とあるのは、形成する膜(材料、膜質)に応じて不活性ガス、窒素、酸素等の酸化ガス、水素等の還元ガスの少なくとも1つを用い、そのガス流下で有機金属ガスを導入して成膜する方法である。PVD法、CVD法では、ハニカム構造体ないし装置のガス流路に温度ないしは圧力勾配を設ける等により均一に膜を形成した。

【0050】形成した拡散防止層および中間層の厚さは、表1に示す通りで、いずれもハニカム構造体の平均細孔径である約5 μ m以下であった。なお、拡散防止層および中間層を構成する酸化物の融点は、いずれも1000℃以上であった(1026ないし2410℃)。

【0051】得られたセラミック担体に、NO_x吸蔵材としてのカリウムを含む硝酸カリウムを塗布して、900℃で5時間保持した時の、流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度をそれぞれ測定して、結果を表1に記した。ここで、熱膨張係数の測定は押棒式熱膨張計法で行い、25℃から800℃の間の平均の熱膨張係数で評価した。ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度は、直径1インチで長さ1インチの円柱を切り出し、流路方向に荷重を加えて破壊された時点の圧力を圧壊強度とした。

【0052】

【表1】

	拡散防止層			中間層			流路方向の 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	流路方向の 圧壊強度 (MPa)
	材料	コート 方法	膜厚 (μm)	材料	コート 方法	膜厚 (μm)		
実施例 1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	酸化物法	2.5	なし	—	—	1.2	10.5
実施例 2	Y_2O_3	アルコキッド法	1.5	なし	—	—	1.0	11.9
実施例 3	NiO	PVD 法	0.5	なし	—	—	1.2	11.5
実施例 4	CuO	酸化物法	2.0	なし	—	—	1.2	12.3
実施例 5	ZnO	CVD 法	0.7	なし	—	—	0.9	11.4
実施例 6	La_2O_3	アルコキッド法	1.7	なし	—	—	1.2	12.2
実施例 7	Ce_2O_3	酸化物法	3.5	なし	—	—	1.2	10.8
実施例 8	Er_2O_3	酸化物法	1.8	なし	—	—	1.2	11.3
実施例 9	Yb_2O_3	酸化物法	1.2	なし	—	—	1.1	11.0
実施例 10	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	酸化物法	0.8	Al_2TiO_5	酸化物法	0.5	1.0	12.0
実施例 11	Y_2O_3	アルコキッド法	1.0	ZnO	酸化物法	0.5	0.9	12.8
実施例 12	NiO	PVD 法	0.5	Y_2O_3	酸化物法	0.5	1.0	12.0
実施例 13	CuO	酸化物法	1.5	ZnO	CVD 法	0.5	1.0	12.5
実施例 14	ZnO	CVD 法	0.7	Al_2TiO_5	酸化物法	0.5	0.8	12.2
実施例 15	La_2O_3	アルコキッド法	1.2	AlN	PVD 法	0.5	1.0	12.4
実施例 16	Ce_2O_3	酸化物法	1.0	Al_2O_3	アルコキッド法	0.5	1.0	12.8
実施例 17	Er_2O_3	酸化物法	1.3	AlN	PVD 法	0.5	1.0	12.3
実施例 18	Yb_2O_3	酸化物法	1.2	TiO_2	PVD 法	0.5	0.9	13.0

【0053】次に、比較例として、上記と同様の方法で得られたコーディエライトハニカム構造体に、拡散防止層を形成せずに、あるいは表1に示す本発明以外の材料からなる拡散防止層を形成したセラミック担体を製作した（比較例1～8）。これらセラミック担体についても、同様の試験を行って流路方向の熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を測定し、結果を表2に記した。表1、表2に明らかなように、拡散防止層を形成しない比較例1では、熱膨張係数が $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と高くなっている。通常、コーディエライトハニカム構造体自体の熱膨

張係数は約 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度と低いため、高温で熱処理することによって、コーディエライト中にカリウムが拡散して組成が変化したことによるものと考えられる。また、流路方向の圧壊強度も、触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる10MPaを大幅に下回っており、コーディエライトとカリウムの反応により圧壊強度が大きく低下することがわかる。

【0054】

【表2】

	拡散防止層			中間層			流路方向の 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	流路方向の 圧壊強度 (MPa)
	材料	コート 方法	膜厚 (μm)	材料	コート 方法	膜厚 (μm)		
比較例1	なし	—	—	なし	—	—	1.8	4.6
比較例2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (コアラム)	酸化物法	2.0	なし	—	—	1.6	6.0
比較例3	TiO_2	アルキッド法	1.6	なし	—	—	1.7	5.1
比較例4	ZrO_2	アルキッド法	1.7	なし	—	—	1.6	6.5
比較例5	CoO	酸化物法	2.5	なし	—	—	1.8	4.1
比較例6	WO_3	PVD法	0.8	なし	—	—	1.9	4.0
比較例7	Fe_2O_3	酸化物法	3.0	なし	—	—	1.8	5.0
比較例8	チタン酸 アルミニウム	酸化物法	6.0	なし	—	—	1.6	4.8

【0055】これに対し、実施例1～9のセラミック担体は、いずれも流路方向の熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下と実用上十分に低く、また、流路方向の圧壊強度も、触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる10MPaを満足している。これは、実施例1～9の拡散防止層によりカリウムの拡散が防止され、コー

ディエライトとカリウムの反応が生じていないことを示している。また、中間層を形成した実施例10～18のセラミック担体は、流路方向の熱膨張係数がさらに低く、圧壊強度は大きくなっており、中間層による性能向上が確認された。

【0056】図3は、実施例6の拡散防止層として選択した CeO_2 が、カリウムとの反応性を有しないことを示すX線回折チャートである。 CeO_2 と硝酸カリウムの各粉末を混合して900℃で5時間熱処理し、熱処理前（図上半部）と熱処理後（図下半部）の変化を調べたところ、熱処理前後で、 CeO_2 のピークに変化はなく、カリウムと反応しないことが確認された。

【0057】また、比較例2～8の拡散防止層を形成したセラミック担体は、流路方向の熱膨張係数が $1.6 \sim 1.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を越えており、圧壊強度も4.0～6.5MPaと10MPaを大幅に下回っていて、これら材料では拡散防止効果が得られないことがわかる。図4、5は、比較例3、4の拡散防止層を構成する TiO_2 、 ZrO_2 がカリウムとの反応性を有することを示すX線回折チャートで、硝酸カリウムの粉末と混合して900℃で5時間熱処理したところ、それぞれカリウムとの反応生成物である $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （図4）、 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （図5）のピークが見られ、 TiO_2 、 ZrO_2 がカリウムと反応することが確認された。

【0058】図6に、実施例2、3、7の拡散防止層（ Y_2O_3 、 NiO 、 CeO_2 ）を形成したセラミック担体について、熱処理後のハニカム構造体内部へのカリウムの拡散の様子を調べるために、硝酸カリウムと接触する表面から深さ90μmまでのカリウム濃度をEPM

Aで測定した結果を示す。拡散防止層を形成しない場合には15atm%（拡散深さ100μm）となるが、図のように、深さ90μmまでカリウム濃度は1atm%以下と低く、拡散防止層によりカリウムの拡散が防止できていることがわかる。

【0059】図7に、 Y_2O_3 、 CeO_2 を用いて、気孔率49%、31%、22%、15%のペレットを作製し、それぞれ硝酸カリウムの粉末を載せて900℃で5時間、熱処理した時の、カリウムの拡散の様子を調べた結果を示す。熱処理後のペレット断面について、硝酸カリウムと接触する表面から深さ約1mmまでのカリウム濃度をEPMで測定したところ、図のように、いずれも表面を除くペレット内部のカリウム濃度は1atm%以下（検出限界）と低く、カリウムの拡散が防止できていることがわかる。

【0060】図8に、比較材料として、 SiC 、 Si 、 N のペレット（気孔率46%）を作製し、硝酸カリウムの粉末を載せて同様の熱処理を行った時の、カリウムの拡散の様子を調べた結果を示す。熱処理後のペレット断面について、同様に、硝酸カリウムと接触する表面から深さ約1mmまでのカリウム濃度をEPMで測定したところ、図のように、いずれもカリウムがペレット内部まで拡散していることが分かる。

【0061】図9に、コーディエライトハニカム構造体に、その平均細孔径以下の膜厚で、中間層および拡散防止層を形成した時の、各層膜厚とセラミック担体の流路方向の熱膨張係数の関係を示す。拡散防止層（ Y_2O_3 ）の膜厚は0.3μm、0.6μmとし、それぞれにつき中間層（ ZnO ）の膜厚を0.2～0.8μmの範囲で変化させたセラミック担体を作製して、上述した方法で流路方向の熱膨張係数を測定した。図のように、中間層（ ZnO ）と拡散防止層（ Y_2O_3 ）の膜厚の組み合わせによって熱膨張係数が変化しており、中間層と拡散防止層の各々の膜厚に関して最適な膜厚が存在していることを示している。これは、中間層および拡散防止層の各々の形成方法、材料、粒径によって熱膨張

係数、収縮率が異なることから、それらの組み合わせに応じて、最適値も異なるものと予測される。

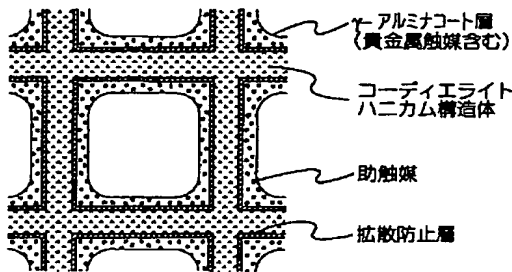
【0062】図10に、拡散防止層(Y, O₂)をディップ法で形成する際に、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返して行い、繰り返しの回数と流路方向の熱膨張係数の関係を示す。図中、Y, O₂, A液は、金属酸化物微粒子を用いて調製したディップ液、Y, O₂, B液は、金属アルコキシドを出発原料として調製したディップ液である。この図から明らかなように、繰り返しの回数が増すほど流路方向の熱膨張係数が低減しており、1回目のディップ液への浸漬から焼成に至る過程で生じた微少な亀裂を、2回、3回と繰り返すことによって埋めた結果であると予測される。このように、ディップ液に浸漬、乾燥、焼成する一連の工程を複数回繰り返す方法を採用することで、拡散を抑制する効果を高めることができる。

【0063】なお、上記実施例では触媒成分としてのカリウムの拡散についてのみ述べたが、他のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持させた場合でも、同様の効果が得られることを確認している。また、ハニカム構造体としてコーディエライト以外のSiC, Si, N₄, ムライトについても、同様の効果が得られることが確認されている。

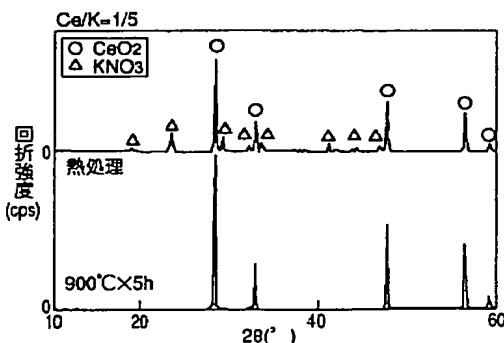
【図面の簡単な説明】

【図1】 拡散防止層を有する本発明のセラミック担体*

【図1】



【図3】



*に触媒を担持したセラミック触媒体の構成を示す模式的な部分拡大断面図である。

【図2】 (A)は拡散防止層と中間層を有する本発明のセラミック担体に触媒を担持したセラミック触媒体の構成を示す模式的な部分拡大断面図、(B)は(A)のA部拡大図である。

【図3】 本発明の拡散防止層構成材料とカリウムの反応性がないことを示すX線回折チャートである。

【図4】 本発明実施例で比較材料として用いたTiO₂とカリウムが反応することを示すX線回折チャートである。

【図5】 本発明実施例で比較材料として用いたZrO₂とカリウムが反応することを示すX線回折チャートである。

【図6】 本発明実施例2、3、7におけるセラミック担体内部のカリウム濃度分布を示す図である。

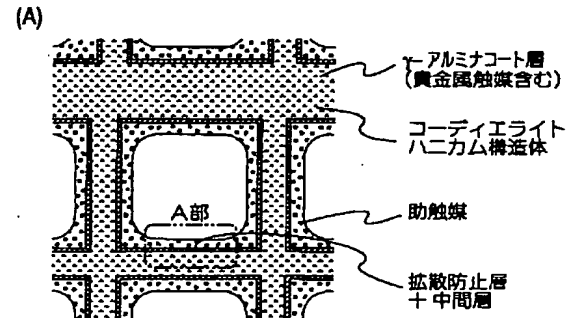
【図7】 気孔率の異なる本発明の拡散防止層構成材料内部のカリウム濃度分布を示す図である。

【図8】 比較材料であるSiC, Si, N₄内部のカリウム濃度分布を示す図である。

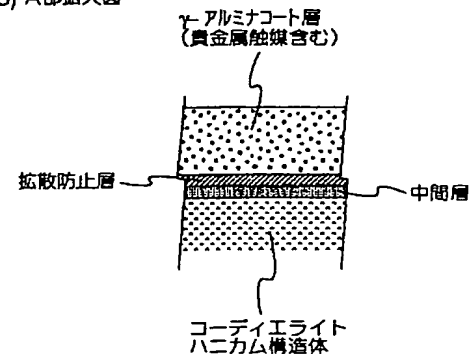
【図9】 拡散防止層および中間層の膜厚と流路方向の熱膨張係数の関係を示す図である。

【図10】 ディップ法の繰り返し回数と流路方向の熱膨張係数の関係を示す図である。

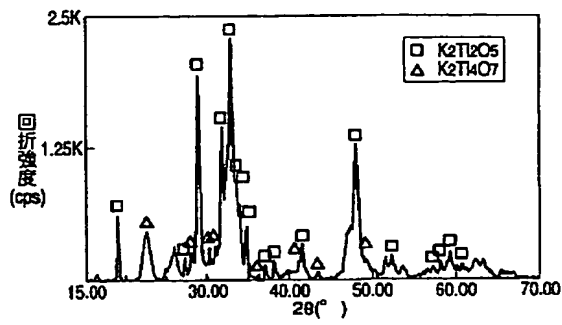
【図2】



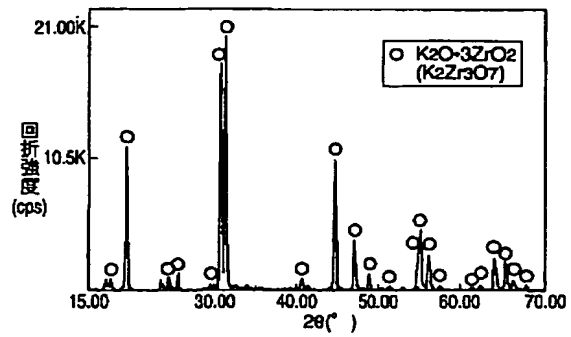
(B) A部拡大図



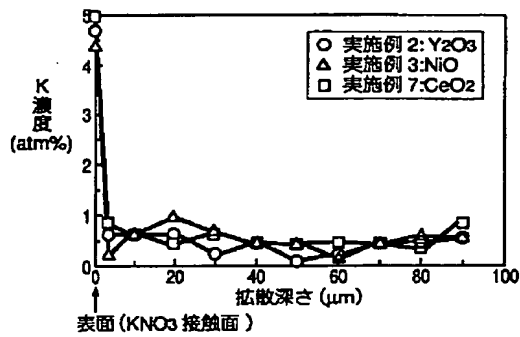
【図4】



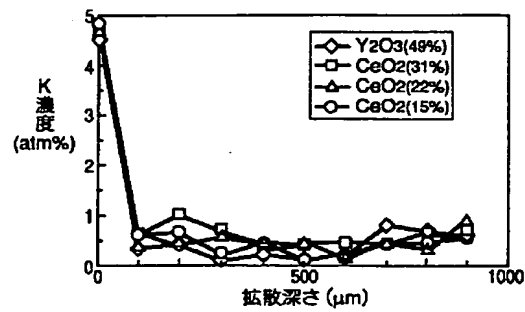
【図5】



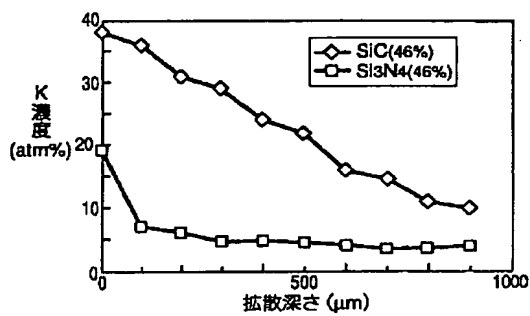
【図6】



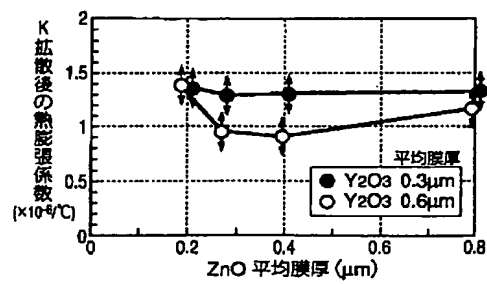
【図7】



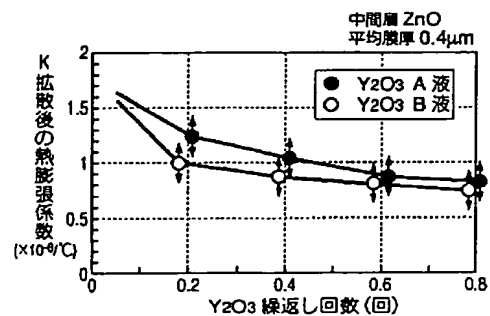
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターム(参考)
B 0 1 J 32/00		B 0 1 J 33/00	B
33/00		F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10		3/28	3 0 1 P
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	Z A B C

(72)発明者 中西 友彦
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72)発明者 安藤 芳康
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AB06
BA07 BA10 BA14 BA15 BA19
BA39 GA06 GA11 GB02W
GB03W GB04W GB05W GB06W
GB10W GB11W GB13W GB15W
GB17W GB17X GB17Y

4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X
BA07X BA10X BA12X BA14X
BA16X BA18X BA35X BA38X
BA41X BA42X BA46X BB02
BB16 EA04

4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A
BA01B BA13A BA13B BB04A
BB04B BB06A BB06B BB11A
BB11B BC03A BC03B BC16A
BC16B BC31A BC31B BC35A
BC35B BC40A BC40B BC42A
BC42B BC43A BC43B BC44A
BC44B BC50A BC50B BC68A
CA03 CA09 EA19 EB12Y
EB14Y EB15Y EC10 EC28
ED06 FA03 FB02 FB03 FB15
FB19 FB23

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ceramic support characterized by coming to form the diffusion prevention layer which prevents diffusion of the catalyst component supported in the front face of a ceramic honeycomb structure object, and for this diffusion prevention layer not reacting to it substantially with the above-mentioned catalyst component under a service temperature condition, and the melting point consisting of a high ceramic ingredient from a use maximum temperature.

[Claim 2] Ceramic support according to claim 1 whose coefficient of thermal expansion of the direction of passage is less than $[1.5 \times 10^{-6} / \text{degree C}]$.

[Claim 3] Ceramic support according to claim 1 or 2 whose melting point of the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned diffusion prevention layer is 1000 degrees C or more.

[Claim 4] 3 is [claim 1 which the above-mentioned ceramic honeycomb structure object becomes from the ingredient which has reactivity to the above-mentioned catalyst component thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 5] Ceramic support according to claim 4 which the above-mentioned ceramic honeycomb structure object turns into from the ceramic ingredient containing Si.

[Claim 6] Ceramic support according to claim 5 whose above-mentioned ceramic honeycomb structure object is cordierite.

[Claim 7] 6 is [claim 1 in which the above-mentioned catalyst component contains at least one sort chosen from alkali metal and alkaline earth metal thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 8] Ceramic support according to claim 7 in which the above-mentioned catalyst component contains a potassium.

[Claim 9] 8 is [claim 1 whose porosity of the above-mentioned diffusion prevention layer is 50% or less thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 10] 9 is [claim 1 which the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned diffusion prevention layer becomes from aluminas other than alpha mold, nickel, Cu, Zn and Y, and the metallic oxide containing at least one sort chosen from a lanthanoids thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 11] 10 is [claim 1 whose thickness of the above-mentioned diffusion prevention layer is below the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 12] For the above-mentioned diffusion prevention layer, 11 is [claim 1 currently formed with a dip method PVD, or a CVD method thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 13] 12 is [claim 1 in which it is formed in with a dip method, and the above-mentioned diffusion prevention layer repeats a series of processes dried / are immersed and / and calcinated in DIP liquid two or more times, and is formed thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 14] 13 is [claim 1 by which the above-mentioned diffusion prevention layer is formed in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the slurry which carried out homogeneity distribution of the particle of the above-mentioned ceramic ingredient as DIP liquid thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 15] For the above-mentioned diffusion prevention layer, 13 is [claim 1 by which the raw material of the above-mentioned ceramic ingredient is formed in water solubility or a nonaqueous

solubility solvent with the dip method using the solution which exists in homogeneity by the ionic state as DIP liquid thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 16] 15 is [claim 1 which comes to form the interlayer which it has a different coefficient of thermal expansion from these, and the melting point becomes from a high ceramic ingredient from a use maximum temperature between the above-mentioned ceramic honeycomb structure object and the above-mentioned diffusion prevention layer at least one thru/or more than it thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 17] Ceramic support according to claim 16 whose thickness of the above-mentioned above-mentioned interlayer is below the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object.

[Claim 18] Ceramic support according to claim 16 or 17 in which the above-mentioned middle class is formed with a dip method, PVD, or a CVD method.

[Claim 19] 18 is [claim 16 in which it is formed in with a dip method, and the above-mentioned middle class repeats a series of processes dried / are immersed and / and calcinated in DIP liquid two or more times, and is formed thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 20] 19 is [claim 16 by which the above-mentioned interlayer is formed in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the slurry which carried out homogeneity distribution of the particle of the above-mentioned ceramic ingredient as DIP liquid thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 21] For the above-mentioned interlayer, 19 is [claim 16 by which the raw material of the above-mentioned ceramic ingredient is formed in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the solution which exists in homogeneity by the ionic state as DIP liquid thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 22] 21 is [claim 1 whose mean particle diameter of the primary particle of the ceramic particle which constitutes either / at least / the above-mentioned diffusion prevention layer or the above-mentioned interlayer is below average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 23] Ceramic support according to claim 22 whose mean particle diameter of the primary particle of the ceramic particle which constitutes either [at least] the above-mentioned diffusion prevention layer or the above-mentioned interlayer is 1/10 or less [of the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object].

[Claim 24] 23 is [claim 16 which is the mixture thru/or the conjugated compound of a ceramic ingredient which constitutes the ceramic ingredient with which the ceramic ingredients which constitute the above-mentioned interlayer differ in the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned ceramic honeycomb structure object and the above-mentioned diffusion prevention layer, crystal form, an anisotropy and a configuration element, or a compound presentation or the above-mentioned ceramic honeycomb structure object, and the above-mentioned diffusion prevention layer thru/or] the ceramic support of a publication either.

[Claim 25] 24 is [above-mentioned claim 1 thru/or] the ceramic catalyst object characterized by coming to form the catalyst component support layer containing the above-mentioned catalyst component in the front face of the ceramic support of a publication either.

[Claim 26] It is the ceramic catalyst object according to claim 25 with which the above-mentioned diffusion prevention layer does not react to the bottom of a service-temperature condition substantially with a potassium, and the melting point consists of a high ceramic ingredient from a use maximum temperature by the above-mentioned catalyst component supported by the above-mentioned catalyst component support layer consisting of a diffusion prevention layer in which the above-mentioned ceramic support is formed in a ceramic honeycomb structure object and its front face, and prevents diffusion of a potassium including a potassium at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas from internal combustion engines, such as an automobile engine, the detailed ceramic support optimal as support of the catalyst for emission gas purification of a lean burn engine or a diesel power plant, and the ceramic catalyst object using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The so-called three way component catalyst which purifies conventionally CO, HC, and NO_x which are discharged from an automobile to coincidence is used widely. It is clean-izing and CO₂ of the further exhaust gas because of protection of recent years and natural environment. Reduction of a discharge is demanded and the lean combustion (lean burn) method which can reduce the amount of exhaust gases by the improvement in fuel consumption is adopted widely. However, in order for the conventional three way component catalyst to be unable to demonstrate an original function but to compensate this with it from the NO_x purification engine performance falling by the Lean side (hyperoxia ambient atmosphere), the catalyst for emission gas purification of an NO_x occlusion reduction type is developed. precious metal catalysts, such as Pt, Rh, etc. by which this is used for the usual three way component catalyst, -- in addition, in lean atmosphere, it comes to add the NO_x occlusion material which emits and purifies NO_x by which carried out occlusion of NO_x and occlusion was carried out in SUTOIKI (theoretical air fuel ratio) thru/or a rich ambient atmosphere as a co-catalyst, and alkaline earth metal, such as basic alkali metal, such as Na, strong K, strong Cs, etc., and Mg, Sr, Ba, is used for NO_x occlusion material.

[0003] The catalyst for emission gas purification of an NO_x occlusion reduction type has a publication in JP,6-31139,A, the coat of the porous bodies, such as gamma-alumina, is carried out to the honeycomb support which consists of ceramics, such as cordierite which is excellent in thermal resistance with a low-fever expansion ingredient, and it is indicated by the catalyst which made an alkali-metal oxide and Pt support that reduction of the NO_x discharge in the Lean condition is possible. However, since HC purification engine performance will fall if the basicity of the alkali metal which is NO_x occlusion material is too strong, NO_x occlusion material has been chosen to compensate for the engine performance made into the purpose.

[0004] On the other hand, exhaust gas temperature has elevated-temperature-ized in recent years, and improvement in the elevated-temperature endurance of the catalyst for emission gas purification is important in connection with this. However, the catalyst which supported alkali metal as NO_x occlusion material to cordierite support had the problem which causes the fall of NO_x occlusion ability, and degradation of cordierite support, when exhaust gas temperature became high. This has proposed using the support which it becomes that alkali metal passes through the inside of the coat layer which consists of porous gamma-alumina etc. easily, and reacts with Si in cordierite from the low-fever expansion ingredient which is considered to be the cause, replaces with cordierite support as the cure in JP,10-165817,A, and does not contain Si.

[0005] However, only aluminum titanate with a very big (heavy) consistency shows a coefficient of thermal expansion low practically enough among alpha-alumina illustrated by JP,10-165817,A, a zirconia, a titania, phosphoric-acid titanium, aluminum titanate, stainless steel, and a Fe-aluminum-Cr alloy. That is, metal support has the problem that a price is high, the top where aluminum titanate

is disadvantageous in respect of the formation of car lightweight. Its coefficient of thermal expansion is large, and if other ceramic ingredients take thermal shock resistance into consideration, they are not practical. Thus, the actual condition is that the cheap support ingredient is not obtained in the low-thermal expansion coefficient replaced with cordierite.

[0006] The emission-gas-purification filter which prepared upwards the coating layer which consists of more of at least one of a silica, a zirconia, a titania, and the silica aluminas on ceramic support, and supported alkali metal and an alkaline earth metal is indicated by JP,10-137590,A, and it is indicated that diffusion inside [of a catalyst component] a filter is controlled by the coating layer. However, it became clear that the ingredient of these coatings layer reacted with alkali metal and alkaline earth metal in about 800-degree C conditions which are the service temperature of the catalyst for emission gas purification, and a compound was generated as a result of this invention person's examination. That is, they are able for alkali metal and an alkaline earth metal to react with a coating layer, and for an excessive alkali metal and an alkaline earth metal to diffuse the interior, to arrive at a filter front face, and to react with this further, in a high temperature service 800 degrees C or more. Therefore, it was difficult to suppress diffusion of alkali metal and alkaline earth metal by the coating layer which consists of these ingredients in the present condition that the maximum temperature of exhaust gas rises to near 1000 degree C.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is cheap, is excellent in elevated-temperature endurance, moreover, reacts with the alkali metal as NOx occlusion material supported as a co-catalyst, and an alkaline earth metal, does not reduce the catalyst engine performance, is used for the catalyst for emission gas purification of a lean burn engine, and aims at realizing the ceramic support and the ceramic catalyst object which can maintain the required catalyst engine performance over a long period of time.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Invention of claim 1 of this invention is ceramic support which comes to form the diffusion prevention layer which prevents diffusion of the catalyst component supported in the front face of a ceramic honeycomb structure object, does not react with the above-mentioned catalyst component substantially under a service temperature condition, and constitutes this diffusion prevention layer from a ceramic ingredient with the melting point higher than a use maximum temperature.

[0009] Since the above-mentioned diffusion prevention layer does not react substantially with the above-mentioned catalyst component in the service temperature of a catalyst, the above-mentioned catalyst component does not diffuse it inside the above-mentioned diffusion prevention layer. Therefore, it can prevent that the diffused above-mentioned catalyst component arrives at the front face of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object, and reacts with this. Moreover, since the above-mentioned diffusion prevention layer has the melting point higher than the use maximum temperature of a catalyst, the diffusion prevention effectiveness does not fall by melting. For this reason, it is possible to constitute the above-mentioned ceramic honeycomb structure object from cordierite which is cheap and is excellent in elevated-temperature endurance, and since the catalyst engine performance is moreover maintainable over a long period of time, it is the optimal as a catalyst for emission gas purification of a lean burn engine.

[0010] In invention of claim 2, the coefficient of thermal expansion of the direction of passage makes the above-mentioned ceramic support the following [$1.5 \times 10^{-6} / \text{degree C}$]. Even if it uses it for the catalyst for emission gas purification into which thermal shock resistance improves and hot exhaust gas flows by this, fear of thermal shock destruction is small.

[0011] In invention of claim 3, the melting point of the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned diffusion prevention layer is made into 1000 degrees C or more. Since a maximum temperature does not exceed 1000 degrees C when using for the catalyst for emission gas purification, if the melting point is a ceramic ingredient 1000 degrees C or more, the above-mentioned diffusion prevention layer will fuse and a function will not be reduced.

[0012] In invention of claim 4, it considers as the ceramic ingredient containing Si like invention of the ingredient 5 which has reactivity for the above-mentioned ceramic honeycomb structure object to the above-mentioned catalyst component, for example, a claim. Since the ceramic ingredient

containing Si tends to react with catalyst components, such as NO_x occlusion material, it can prevent degradation by the reaction by preparing the above-mentioned diffusion prevention layer in such a case. Like invention of claim 6, as the above-mentioned ceramic honeycomb structure object, when cordierite with a low coefficient of thermal expansion is used, specifically, cost reduction and the improvement effectiveness of thermal shock resistance are high [it is cheap, and].

[0013] In invention of claim 7, the above-mentioned catalyst component contains at least one sort chosen from alkali metal and alkaline earth metal. It is used as NO_x occlusion material in the catalyst for emission gas purification, and like invention of claim 8, a potassium is suitable for these metals as the above-mentioned catalyst component, and, specifically, its NO_x occlusion effectiveness is high. However, there is concern of the degradation by diffusion inside support, and diffusion can be effectively prevented by using the ceramic support which prepared the diffusion prevention layer of this invention.

[0014] In invention of claim 9, the porosity of the above-mentioned diffusion prevention layer is made into 50% or less. porosity forms 50% or less of layer as the above-mentioned diffusion prevention layer -- the bottom of anticipated-use conditions -- the above-mentioned ceramic honeycomb structure -- it becomes possible to control diffusion, without passing a catalyst component to the inside of the body.

[0015] In invention of claim 10, it considers as the metallic oxide containing at least one sort chosen from aluminas other than alpha mold, nickel, Cu, Zn and Y, and a lanthanoids in the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned diffusion prevention layer. The melting point is 1000 degrees C or more, and since these ceramic ingredient does not react with the above-mentioned catalyst component of claim 7, it can prevent the diffusion certainly and can maintain the catalyst engine performance.

[0016] In invention of claim 11, thickness of the above-mentioned diffusion prevention layer is made below into the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object. Although adhesion with coat layers, such as gamma-alumina which the pore of a honeycomb structure object is buried and is formed on a diffusion prevention layer, will tend to worsen if larger than the value of average pore size, this can be prevented by forming more thinly than average pore size.

[0017] In claim 12, the above-mentioned diffusion prevention layer is formed with a dip method, PVD, or a CVD method. By any [these] approach, the above-mentioned diffusion prevention layer can be formed in the front face of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object good, and diffusion of a catalyst component can be prevented.

[0018] In claim 13, the above-mentioned diffusion prevention layer is formed with a dip method, and a series of processes dried [are immersed and] and calcinated in DIP liquid in that case are repeated two or more times; and are formed. Since it is made to decrease and the above-mentioned diffusion prevention layer of high quality with few cracks can be formed in a front face by repeating the immersion to DIP liquid, desiccation, and baking for the very small crack generated in the process which is immersed in DIP liquid, dries and is calcinated further, it is high in the effectiveness of preventing a catalyst component being spread in the honeycomb structure under a service condition.

[0019] In claim 14, the above-mentioned diffusion prevention layer is formed in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the slurry which carried out homogeneity distribution of the particle of the above-mentioned ceramic ingredient as DIP liquid. A ceramic particle is immersed into the DIP liquid preferably distributed in the state of the primary particle to homogeneity, and controls generating of the non-covered part by condensation of ceramic particles, the crack initiation by the ununiformity of thickness, etc. at the time of desiccation and baking, and the effectiveness of preventing a catalyst component being spread in the honeycomb structure under a service condition is heightened.

[0020] In claim 15, the raw material of the above-mentioned ceramic ingredient forms the above-mentioned diffusion prevention layer in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the solution which exists in homogeneity by the ionic state as DIP liquid. It is made to be immersed into the DIP liquid which made the metallic element used as the above-mentioned ceramic ingredient exist in homogeneity by the ionic state, and by processing in an after that predetermined gas ambient atmosphere, DIP liquid can be made to be able to permeate to the

details of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object, the above-mentioned diffusion prevention layer without a non-covered part can be formed, and the diffusion prevention effectiveness of a catalyst component can be heightened.

[0021] In invention of claim 16, the interlayer which it has a different coefficient of thermal expansion from these, and the melting point becomes from a high ceramic ingredient from a use maximum temperature is formed at least one thru/or more than it between the above-mentioned ceramic honeycomb structure object and the above-mentioned diffusion prevention layer.

[0022] the above-mentioned interlayer -- the service-temperature conditions of the bottom of the formation temperature condition of the above-mentioned diffusion prevention layer, or a catalyst -- the stress or the crack which generates in the above-mentioned diffusion prevention layer according to a coefficient-of-thermal-expansion difference with the above-mentioned ceramic honeycomb structure object at the time of a lower temperature hysteresis load -- decreasing -- ceramic honeycomb structure -- it becomes possible to demonstrate enough the above-mentioned effectiveness of a diffusion prevention layer prevent diffusion of the catalyst component to the inside of the body. Moreover, since the melting point is higher than the use maximum temperature of a catalyst, as for the above-mentioned interlayer, the diffusion prevention effectiveness does not fall by melting.

[0023] In claim 17, thickness of the above-mentioned diffusion prevention layer and the above-mentioned interlayer is made below into the value of the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object. It can prevent that the pore of a honeycomb structure object is buried with making it smaller than the value of average pore size by formation of the above-mentioned diffusion prevention layer and the above-mentioned interlayer, and adhesion with coat layers, such as gamma-alumina on the above-mentioned diffusion prevention layer, falls.

[0024] In claim 18, the above-mentioned middle class is formed with a dip method, PVD, or a CVD method. By any [these] approach, the above-mentioned interlayer can be formed in the front face of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object good, and the diffusion prevention effectiveness of the catalyst component by the above-mentioned diffusion prevention layer can be heightened.

[0025] In claim 19, a series of processes which form a dip method, are immersed in DIP liquid in that case, dry the above-mentioned middle class, and are calcinated are repeated two or more times, and are formed. The above-mentioned interlayer of high quality with few cracks can be obtained on a front face like above-mentioned claim 13 by this, the above-mentioned diffusion prevention layer can be formed good on it, and diffusion of a catalyst component can be prevented effectively.

[0026] In claim 20, the above-mentioned interlayer is formed in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the slurry which carried out homogeneity distribution of the particle of the above-mentioned ceramic ingredient as DIP liquid. The above-mentioned interlayer of the high quality which has neither a non-covered part nor a crack like above-mentioned claim 14 by this can be obtained, the above-mentioned diffusion prevention layer can be formed good on it, and diffusion of a catalyst component can be prevented effectively.

[0027] In claim 21, the raw material of the above-mentioned ceramic ingredient forms the above-mentioned interlayer in water solubility or a nonaqueous solubility solvent with the dip method using the solution which exists in homogeneity by the ionic state as DIP liquid. The above-mentioned interlayer of the high quality which has neither a non-covered part nor a crack like above-mentioned claim 15 by this can be obtained, the above-mentioned diffusion prevention layer can be formed good on it, and diffusion of a catalyst component can be prevented effectively.

[0028] In claim 22, mean particle diameter of the primary particle of the ceramic particle which constitutes either [at least] the above-mentioned diffusion prevention layer or the above-mentioned interlayer is made below into the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object. The effectiveness of being making mean particle diameter of the primary particle of the above-mentioned ceramic particle or less [of the average pore size of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object] into 1/10 like claim 23, and preventing preferably formation to homogeneity being attained also on the pore front face of the above-mentioned ceramic honeycomb structure object, and a catalyst component diffusing the above-mentioned diffusion prevention layer or the above-mentioned interlayer in the honeycomb structure under a service condition is

heightened.

[0029] Like claim 24, even if the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned interlayer is a different ceramic ingredient in the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned ceramic honeycomb structure object and the above-mentioned diffusion prevention layer, crystal form, an anisotropy and a configuration element, or a compound presentation, it may be the mixture thru/or the conjugated compound of a ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned ceramic honeycomb structure object and the above-mentioned diffusion prevention layer. By all, the above-mentioned diffusion prevention layer can be formed good on it, and diffusion into the honeycomb structure of a catalyst component can be prevented.

[0030] claim 25 -- invention of a ceramic catalyst object -- it is -- above-mentioned claim 1 thru/or either of 24 -- come to form the catalyst component support layer containing the above-mentioned catalyst component in the front face of the ceramic support of a publication, for example, form coat layers, such as gamma-alumina, in the ceramic support of this invention, a catalyst is made to support, and it is obtained. Suitably, the above-mentioned ceramic support consists of a diffusion prevention layer which the above-mentioned catalyst component supported by the above-mentioned catalyst component support layer is formed in a ceramic honeycomb structure object and its front face, including a potassium at least, and prevents diffusion of a potassium like invention of claim 26. By not reacting to the bottom of a service temperature condition substantially with a potassium, and constituting this diffusion prevention layer from a ceramic ingredient with the melting point higher than a use maximum temperature, it can prevent that a potassium is spread inside the above-mentioned ceramic support, and can be compatible in improvement in cost reduction and the catalyst engine performance.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The ceramic support of this invention consists of a ceramic honeycomb structure object which consists of ceramic ingredients, such as cordierite, and a diffusion prevention layer which is formed in the front face and prevents diffusion of the catalyst component supported, as shown in drawing 1 . Moreover, if needed, as shown in drawing 2 , the interlayer of a different coefficient of thermal expansion from these can also be formed between a ceramic honeycomb structure object and a diffusion prevention layer. The ceramic catalyst object which the coat layer which consists of gamma-alumina etc. was formed [object] in the front face of such ceramic support of a configuration as a catalyst support layer containing a catalyst component, and made it support a catalyst is suitable as an internal combustion engine, for example, a catalyst for emission gas purification of a lean burn engine. In addition to precious metal catalysts, such as Pt, co-catalysts, such as NOx occlusion material, are usually used for the catalyst in this case. The barium and the potassium which are excellent in NOx occlusion ability are preferably used suitably including at least one sort of metals with which NOx occlusion material is chosen from alkaline earth metal, such as alkali metal, such as Na, K, and Cs, and Mg, Sr, Ba, as a catalyst component.

[0032] Cordierite is 2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2 . It is the oxide expressed with a chemical formula. It is a low-fever expansion ingredient, and since thermal resistance of cordierite is good, it is common as catalyst support. For this reason, when used as ceramic support which prepared the diffusion prevention layer in the front face, the coefficient of thermal expansion of the direction of passage is kept sufficiently low, and the thermal shock resistance at the time of elevated-temperature use is raised. However, with the catalyst for emission gas purification of an NOx occlusion mold, it is easy to react with the alkali metal in a co-catalyst, and an alkaline earth metal, and it is checked that the reason is in Si in cordierite. Not only Si but when the ceramic ingredient which has a catalyst component and reactivity is used, and also when [when the ceramic ingredient containing Si other than cordierite, for example, SiC, Si_3N_4 , a mullite, etc. are used as a ceramic honeycomb structure object ingredient or], the same problem arises.

[0033] So, in this invention, it faces using the ceramic honeycomb structure object which has catalyst components, such as cordierite, and reactivity as ceramic support, and the reaction of catalyst components, such as NOx occlusion material, and a ceramic honeycomb structure object is prevented by preparing a diffusion prevention layer in the front face. A diffusion prevention layer consists of ceramic ingredients with the melting point higher than a use maximum temperature low

[the catalyst component and reactivity which are going to prevent diffusion of NO_x occlusion material etc. under a service temperature condition]. What is necessary is not to react with catalyst components, such as alkali metal and alkaline earth metal, below 1000 degrees C, but just to use the ceramic ingredient which has the melting point of 1000 degrees C or more, since it usually goes up to near 1000 degrees C of maximum temperatures at about 800 degrees C whenever [catalyst temperature / at the time of use] in the case of the catalyst for emission gas purification. Since a diffusion prevention layer fuses that the melting point is less than 1000 degrees C by the use maximum temperature, the diffusion prevention effectiveness falls.

[0034] as the example of the ceramic ingredient which constitutes a diffusion prevention layer -- gamma-aluminum 2O₃ etc. -- the metallic oxide containing at least one sort chosen from lanthanoids, such as aluminas other than alpha mold, nickel, Cu, Zn and Y, and La, Ce, Er, Yb, is mentioned. Since these metallic oxides are ingredients with low reactivity with the alkali metal as NO_x occlusion material, and alkaline earth metal, they limit a catalyst component to a ceramic carrier surface, and can prevent diffusion inside. In order to acquire this effectiveness, the lower possible one of the porosity of a diffusion prevention layer is good, and it is desirable that porosity is 50% or less suitably.

[0035] Since it can become the diffusion path of a catalyst component when the crack which leads to a front face from a ceramic honeycomb structure object exists here, as a diffusion prevention layer, it is desirable that there are few cracks. Compared with a low-fever expansion ingredient like cordierite, generally other ceramic ingredients have a large coefficient of thermal expansion, and the ceramic ingredient which constitutes the above-mentioned diffusion prevention layer is not an exception, either. For this reason, if the above-mentioned diffusion prevention layer is constituted from a ceramic ingredient with a larger coefficient of thermal expansion than the cordierite used as a ceramic honeycomb structure object, when forming the time of elevated-temperature use, or a diffusion prevention layer under an elevated temperature, it exfoliates in a differential thermal expansion, or both a diffusion prevention layer, and ceramic honeycomb structure both [either or] have a possibility that a crack may arise. Since a diffusion prevention layer is formed thinly enough compared with a honeycomb structure object, the thermal stress to generate becomes large according to the temperature gradient which is easy to produce distortion to the stress produced according to heat deformation, and is produced within and without a diffusion prevention layer in the differential thermal expansion of a diffusion prevention layer and a honeycomb structure object, and it becomes easy to produce a crack.

[0036] Then, in such a case, the interlayer who consists of a ceramic ingredient of a different coefficient of thermal expansion from these is formed at least one thru/or more than it between a ceramic honeycomb structure object and a diffusion prevention layer. This interlayer is also good for a ceramic ingredient with the melting point higher than a use maximum temperature and the ceramic ingredient which has the melting point of 1000 degrees C or more preferably to constitute from the same reason as a diffusion prevention layer.

[0037] When a coefficient of thermal expansion constitutes an interlayer from a ceramic ingredient between a honeycomb structure object and a diffusion prevention layer, when it constitutes on the other hand from a ceramic ingredient with a larger coefficient of thermal expansion than a diffusion prevention layer, it acts as a sacrifice layer of the stress produced in a diffusion prevention layer, and the effectiveness that neither produces the diffusion path of a catalyst component as a crack does not arise in a diffusion prevention layer is acquired as a buffer coat of thermal expansion. However, since there is a possibility of the bond strength of a honeycomb structure object, an interlayer, and a diffusion prevention layer falling, and producing exfoliation in using as a sacrifice layer, it is good to constitute as a buffer coat preferably.

[0038] You may be the ingredient which combined the ceramic ingredient which constitutes a honeycomb structure object and a diffusion prevention layer also with a ceramic ingredient which is different as a ceramic ingredient which constitutes an interlayer in the ceramic ingredient which constitutes a ceramic honeycomb structure object and a diffusion prevention layer, crystal form, an anisotropy and a configuration element, or a compound presentation, for example, a mixolimnion and a conjugated compound layer. Or a two or more layers interlayer may be formed, a component may be changed gradually, and the effectiveness which controls the crack of a diffusion prevention

layer is acquired using the difference in a coefficient of thermal expansion. In any case, the direction which selects the ceramic ingredient near the coefficient of thermal expansion of a honeycomb structure object and a diffusion prevention layer is advantageous to control of the crack by the differential thermal expansion.

[0039] as the example of the ceramic ingredient which constitutes an interlayer -- aluminum₂ TiO₅, ZnO, Y₂ O₃, AlN, and TiO₂ etc. -- it is mentioned. in addition, alpha-aluminum 2O₃, gamma-aluminum 2O₃, ZrO₂, CeO₂, NiO, CuO, MgO and La 2O₃, and Er 2O₃ etc. -- non-oxides (a compound non-oxide is also good), such as an oxide (a multiple oxide is also good), and carbide, a nitride, are also usable, and if it is the ceramic ingredient with which coefficients of thermal expansion differ, according to a coefficient of thermal expansion, an ingredient can be chosen as a buffer coat or a sacrifice layer. The general coefficient of thermal expansion of each ceramic ingredient is indicated by various ceramic ingredient-related reference etc. (for example, reference, such as the Ceramic Society of Japan edit "the mechanical property of the ceramics", and "knowledge of an ingredient").

[0040] How to manufacture the ceramic support of the above-mentioned configuration is explained. When a ceramic honeycomb structure object consists of cordierite, as a cordierite-ized raw material, oxide, such as talc, a kaolin, and an alumina, is used, generally, these cordierite-ized raw material is prepared so that it may become the above-mentioned theoretical presentation, and a honeycomb Plastic solid is acquired by adding, kneading and carrying out extrusion molding of shaping assistants, such as a binder, lubricant, and a moisturizer, and the water. After heating this Plastic solid in atmospheric air and degreasing, it calcinates and considers as a honeycomb structure object.

[0041] The dip method immersed in the DIP liquid which contains the ceramic ingredient which constitutes a diffusion prevention layer or an interlayer as an approach of forming a diffusion prevention layer and an interlayer in the front face of this ceramic honeycomb structure object in a ceramic honeycomb structure object can be used. Preparation of DIP liquid is good by any approaches, such as an approach of obtaining the DIP liquid containing the ceramic ingredient made into the purpose by hydrolyzing the method of making a solvent distributing the particle of a desired ceramic ingredient, or a metal alkoxide as a start raw material etc., or its precursor. Then, a diffusion prevention layer can be formed by drying and calcinating by the usual approach. Or it is easy to be natural even if it forms a diffusion prevention layer using well-known thin film coating technology, such as PVD, such as a spatter and vacuum evaporation, or a CVD method using organic metal gas.

[0042] The approach of repeating a series of processes of the immersion to DIP liquid, desiccation, and baking two or more times as an approach of forming little diffusion prevention layer and middle class of a crack using a dip method is employable. Former immersion, desiccation, and the very small crack generated in process of baking can be closed by this, and the crack which leads to a front face can be abolished. Generally, the solvent used for DIP liquid is divided roughly into water solubility or a nonaqueous solubility solvent, and the DIP liquid which made homogeneity distribute a ceramic particle or its raw material in these solvents is used for it. Preferably, without making a ceramic particle condense, it is good to use the DIP liquid currently distributed by homogeneity in the state of the primary particle, and it can form a diffusion prevention layer and an interlayer in the front face of a honeycomb structure object by the thickness of the request to homogeneity by a honeycomb structure object being immersed in this DIP liquid.

[0043] Here, as for the ceramic particle which forms a diffusion prevention layer and an interlayer, it is desirable that the mean particle diameter of a primary particle is below average pore size of a ceramic honeycomb structure object, and a diffusion prevention layer and an interlayer can be formed in a pore internal surface at homogeneity. In order to agree in the shape of [on the front face of pore] toothing and to form a diffusion prevention layer and an interlayer in homogeneity, it is more desirable in it being 1/10 or less [of average pore size]. As for the thickness of a diffusion prevention layer and an interlayer, it is desirable that it is below the value of the average pore size of a ceramic honeycomb structure object. The thickness of a diffusion prevention layer and an interlayer influences the bond strength when carrying out the coat of the coat layers, such as gamma-alumina, if the thickness of a diffusion prevention layer and an interlayer is larger than the value of average pore size, the pore of a ceramic honeycomb structure object will be fill uped with a diffusion

prevention layer and an interlayer, and the anchor effect of it will be lost, it will be inferior in the adhesive strength of the coat layer which carries out a coat later, and the problem which exfoliates in a differential thermal expansion will produce it. For example, since average pore size is usually about 5 micrometers in the case of cordierite, the thickness of a diffusion prevention layer and an interlayer should just be less than [about 5 micrometers thru/or it]. Moreover, the mean particle diameter of the primary particle of a diffusion prevention layer and an interlayer should just be less than [about 0.5 micrometers thru/or it].

[0044] furthermore, as an approach of forming a diffusion prevention layer and an interlayer in pore smaller than submicron one or that not more than it, or the front face of a crack It considers as the solution which made the raw material of the ceramic ingredient which constitutes a diffusion prevention layer and an interlayer for DIP liquid in water solubility or a nonaqueous solubility solvent exist in homogeneity by the ionic state. After a honeycomb structure object is enough immersed in this DIP liquid, the approach of performing processing sufficient in the bottom of a predetermined gas ambient atmosphere is employable. For example, what is necessary is just to heat-treat by nitrogen-gas-atmosphere mind by the oxidizing atmosphere, using the DIP liquid containing the metal component ion of a ceramic ingredient, if it is a nitride if it is an oxide. Since according to this approach DIP liquid is made to permeate to the pore of a honeycomb structure object, or the details of a crack and a diffusion prevention layer or the above-mentioned interlayer can be formed in that front face, the diffusion path of a catalyst component in which it is well-informed about an internal honeycomb structure object from a diffusion prevention layer can be intercepted.

[0045] On the front face of the ceramic support which has the diffusion prevention layer manufactured by the above approach, by well-known approaches, such as a dip method, the coat layer which consists of gamma-alumina etc. is formed, and a ceramic catalyst object is acquired by making a catalyst support. Co-catalysts, such as precious metal catalysts, such as Pt, and NOx occlusion material, may be made to support by immersed and drying in the solution containing a catalyst component after carrying out the coat of the gamma-alumina to ceramic support, even if it makes it distribute in the slurry containing gamma-alumina and makes formation and coincidence of a coat layer support.

[0046] Thus, the ceramic support which has the diffusion prevention layer obtained has enough the coefficient of thermal expansion of the direction of passage as small as less than [1.5×10^{-6} /degree C], and its a possibility which ceramic support destroys by the thermal shock at the time of elevated-temperature use that it might say is very small. Therefore, the ceramic catalyst object which formed the catalyst support layer in this ceramic support is suitably used as a catalyst for automobile exhaust purification of for example, a lean burn system, and is compatible in thermal shock resistance and the catalyst engine performance. Conventionally without a diffusion prevention layer, with a configuration, since diffusion of catalyst components, such as NOx occlusion material, begins from about 600 degrees C, by the operating environment by which a maximum temperature rises to about 1000 degrees C, degradation of the support by the reaction with the catalyst performance degradation by diffusion of a catalyst component and a catalyst component etc. poses a problem. On the other hand, in this invention, since the diffusion prevention layer which consists of a ceramic ingredient without a catalyst component and reactivity has covered the ceramic carrier surface, a catalyst component does not diffuse it into the interior of a diffusion prevention layer, and also the ceramic honeycomb structure. Therefore, there is no fear of degradation of the catalyst performance degradation by diffusion and support, and the ceramic catalyst object which maintains the function over a long period of time can be realized. Moreover, a ceramic honeycomb structure object ingredient is not restricted, but since the ceramic ingredient containing a catalyst component and Si which is easy to react can also be used, if cordierite is used, the catalyst for emission gas purification which is excellent in thermal shock resistance with low cost will be acquired.

[0047]

[Example] The example and the example of a comparison for checking the effectiveness of this invention are shown below. As a cordierite-ized raw material, talc, the kaolin, the alumina, and the aluminum hydroxide were used, and the powder of these raw materials was prepared so that it might become near the point of cordierite forming [theoretical]. It is 100 micrometers of cell wall thickness about what carried out optimum dose addition and kneaded a binder, lubricant and a

moisturizer, and moisture in this raw material. Extrusion molding was carried out to cel consistency 400cps (cel number per 1 square inch), and a honeycomb configuration with a diameter of 50mm. After heating this honeycomb structure object to 800 degrees C in the atmospheric-air ambient atmosphere and degreasing, it calcinated by holding at 1390 degrees C for 2 hours.

[0048] On the acquired honeycomb structure object, gamma-aluminum $2O_3$, Y_2O_3 , and NiO , CuO and ZnO , La_2O_3 which is the oxide of a lanthanoids, CeO_2 , Er_2O_3 , and Yb_2O_3 It formed by the coat approach which shows the becoming diffusion prevention layer in Table 1, respectively, and the ceramic support which was able to be burned at 1000 degrees C was manufactured among atmospheric air (examples 1-9). Furthermore, before forming the diffusion prevention layer of examples 1-9, they are aluminum $2TiO_5$, ZnO , Y_2O_3 , AlN , aluminum $2O_3$, and TiO_2 . The ceramic support which formed by the coat approach which shows the becoming interlayer in Table 1, respectively, and formed the diffusion prevention layer similarly after that was manufactured (examples 10-18).

[0049] It was made easy to support by pretreatments (the chemical technique, the electrochemical technique, etc.) beforehand on a honeycomb structure object, or that it is with an oxide method among the coat approaches adds mechanical actuation (ultrasonic rocking equipment, a vacuum pump, centrifugal separation machine, etc.), and it was made be a dip method using the DIP liquid prepared using the metallic-oxide particle, and to fill up homogeneity to a pore front face. There is a dip method using the DIP liquid which prepared the metal alkoxide as a start raw material with the alkoxide method. A spatter, vacuum evaporatio, etc. are used for being with PVD. A metal target moreover, by oxygen gas flowing down The target of the oxide or a non-oxide by or the approach of forming membranes by the gas flowing down using at least one of the reducing gas, such as oxidation gas, such as inert gas, nitrogen, and oxygen, and hydrogen, according to the film (an ingredient, membraneous quality) to form There is the approach of introducing organic metal gas and forming membranes by the gas flowing down using at least one of the reducing gas, such as oxidation gas, such as inert gas, nitrogen, and oxygen, and hydrogen, according to the film (an ingredient, membraneous quality) to form, with a CVD method. In PVD and a CVD method, the film was formed in homogeneity by preparing temperature or a pressure gradient in the gas passageway of a honeycomb structure object thru/or equipment etc.

[0050] The thickness of the formed diffusion prevention layer and an interlayer was about 5 micrometers or less which is as being shown in Table 1 and is all the average pore size of a honeycomb structure object. In addition, each melting point of the oxide which constitutes a diffusion prevention layer and an interlayer was 1000 degrees C or more (1026 thru/or 2410 degrees C).

[0051] The potassium nitrate which contains the potassium as NO_x occlusion material in the obtained ceramic support was applied, the coefficient of thermal expansion of the direction of passage when holding at 900 degrees C for 5 hours and the collapse reinforcement of the direction of passage were measured, respectively, and the result was described in Table 1. Here, measurement of a coefficient of thermal expansion was performed by the pusher bar type thermal-expansion meter method, and the coefficient of thermal expansion of the average between 25 degrees C and 800 degrees C estimated. The collapse reinforcement of the direction of passage of a honeycomb structure object cut down the cylinder with a die length of 1 inch for the diameter of 1 inch, and made collapse reinforcement the pressure at the time of adding a load in the direction of passage and being destroyed.

[0052]

[Table 1]

	拡散防止層			中間層			流路方向の 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	流路方向の 圧縮強度 (MPa)
	材料	コート 方法	膜厚 (μm)	材料	コート 方法	膜厚 (μm)		
実施例 1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	酸化物法	2.5	なし	—	—	1.2	10.5
実施例 2	Y_2O_3	アルコキッド法	1.5	なし	—	—	1.0	11.9
実施例 3	NiO	PVD 法	0.5	なし	—	—	1.2	11.5
実施例 4	CuO	酸化物法	2.0	なし	—	—	1.2	12.3
実施例 5	ZnO	CVD 法	0.7	なし	—	—	0.9	11.4
実施例 6	La_2O_3	アルコキッド法	1.7	なし	—	—	1.2	12.2
実施例 7	Ce_2O_3	酸化物法	3.5	なし	—	—	1.2	10.8
実施例 8	Er_2O_3	酸化物法	1.8	なし	—	—	1.2	11.3
実施例 9	Yb_2O_3	酸化物法	1.2	なし	—	—	1.1	11.0
実施例 10	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	酸化物法	0.8	Al_2TiO_5	酸化物法	0.5	1.0	12.0
実施例 11	Y_2O_3	アルコキッド法	1.0	ZnO	酸化物法	0.5	0.9	12.8
実施例 12	NiO	PVD 法	0.5	Y_2O_3	酸化物法	0.5	1.0	12.0
実施例 13	CuO	酸化物法	1.5	ZnO	CVD 法	0.5	1.0	12.5
実施例 14	ZnO	CVD 法	0.7	Al_2TiO_5	酸化物法	0.5	0.8	12.2
実施例 15	La_2O_3	アルコキッド法	1.2	AlN	PVD 法	0.5	1.0	12.4
実施例 16	CeO_2	酸化物法	1.0	Al_2O_3	アルコキッド法	0.5	1.0	12.8
実施例 17	Er_2O_3	酸化物法	1.3	AlN	PVD 法	0.5	1.0	12.3
実施例 18	Yb_2O_3	酸化物法	1.2	TiO_2	PVD 法	0.5	0.9	13.0

[0053] Next, the ceramic support in which the diffusion prevention layer which becomes the cordierite honeycomb structure object acquired by the same approach as the above as an example of a comparison from ingredients other than this invention shown in Table 1, without forming a diffusion prevention layer was formed was manufactured (examples 1-8 of a comparison). Also about these ceramic support, the same trial was performed, the coefficient of thermal expansion of the direction of passage and the collapse reinforcement of the direction of passage were measured, and the result was described in Table 2. In the example 1 of a comparison which does not form a diffusion prevention layer, the coefficient of thermal expansion is high with $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ so that clearly [Table 1 and Table 2]. Usually, the coefficient of thermal expansion of the cordierite honeycomb structure object itself is considered to be because for the potassium to have been spread and for the presentation to have changed into cordierite by heat-treating at an elevated temperature with about abbreviation $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, since it is low. Moreover, it turns out that the collapse reinforcement of the direction of passage is also much less than 10MPa(s) needed for bearing the attachment load to a catalytic converter, and collapse reinforcement falls greatly by the reaction of cordierite and a potassium.

[0054]

[Table 2]

	拡散防止層			中間層			流路方向の 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	流路方向の 圧縮強度 (MPa)
	材料	コート 方法	膜厚 (μm)	材料	コート 方法	膜厚 (μm)		
比較例 1	なし	—	—	なし	—	—	1.8	4.6
比較例 2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (コランダム)	酸化物法	2.0	なし	—	—	1.6	6.0
比較例 3	TiO_2	アルコキシル法	1.6	なし	—	—	1.7	5.1
比較例 4	ZrO_2	アルコキシル法	1.7	なし	—	—	1.6	6.5
比較例 5	CoO	酸化物法	2.5	なし	—	—	1.8	4.1
比較例 6	WO_3	PVD 法	0.8	なし	—	—	1.9	4.0
比較例 7	Fe_2O_3	酸化物法	3.0	なし	—	—	1.8	5.0
比較例 8	チタン酸 アルミニウム	酸化物法	6.0	なし	—	—	1.6	4.8

[0055] On the other hand, each ceramic support of examples 1-9 has practically the coefficient of thermal expansion of the direction of passage fully as low as less than $[1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}]$, and has satisfied 10MPa(s) by which the collapse reinforcement of the direction of passage is also needed for bearing the attachment load to a catalytic converter. Diffusion of a potassium is prevented by the diffusion prevention layer of examples 1-9, and this shows that the reaction of cordierite and a potassium has not arisen. Moreover, the ceramic support of the examples 10-18 in which the interlayer was formed had the still lower coefficient of thermal expansion of the direction of passage, collapse reinforcement is large and the improvement in the engine performance by the interlayer was checked.

[0056] Drawing 3 is CeO_2 chosen as a diffusion prevention layer of an example 6. It is the X diffraction chart which shows not having reactivity with a potassium. CeO_2 When each powder of a potassium nitrate is mixed, it heat-treats at 900 degrees C for 5 hours and the change heat treatment before (drawing Johan section) and after heat treatment (bottom half section of drawing) is investigated, it is before and after heat treatment, and it is CeO_2 . It is changeless at a peak and not reacting with a potassium was checked.

[0057] Moreover, as for the ceramic support in which the diffusion prevention layer of the examples 2-8 of a comparison was formed, it turns out that the coefficient of thermal expansion of the direction of passage is over $1.6 - 1.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, is [collapse reinforcement] much less than 4.0-6.5MPa and 10MPa(s), and the diffusion prevention effectiveness is not acquired with these ingredients. Drawing 4 and 5 are TiO_2 which constitutes the diffusion prevention layer of the examples 3 and 4 of a comparison, and ZrO_2 . It is the X diffraction chart which shows that it has reactivity with a potassium. The place which mixed with the powder of a potassium nitrate and was heat-treated at 900 degrees C for 5 hours, The peak of $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ which is a resultant with a potassium, respectively, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_7$ (drawing 4), and $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_7$ (drawing 5) was seen, and it was checked that TiO_2 and ZrO_2 react with a potassium.

[0058] In order to investigate the situation of diffusion of the potassium inside [after heat treatment] a honeycomb structure object about the ceramic support which formed the diffusion prevention layer (Y_2O_3 , NiO , and CeO_2) of examples 2, 3, and 7 in drawing 6, the result of having measured the potassium levels from the front face in contact with a potassium nitrate to a depth of 90 micrometers by EPMA is shown. In not forming a diffusion prevention layer, it becomes 15atm(s)% (a diffusion depth of 100 micrometers), but as shown in drawing, potassium levels are as low as less than [1atm%] to a depth of 90 micrometers, and it turns out that diffusion of a potassium can be prevented by the diffusion prevention layer.

[0059] To drawing 7, they are Y_2O_3 and CeO_2 . It uses, 49% of porosity, 31%, 22%, and 15% of pellet is produced, and the result of having investigated the situation of the diffusion of a potassium when carrying the powder of a potassium nitrate, respectively and heat-treating at 900 degrees C for 5 hours is shown. When the potassium levels from the front face in contact with a potassium nitrate to a depth of about 1mm are measured by EPMA about the pellet cross section after heat treatment, as shown in drawing, all of the potassium levels inside the pellet except a front face are as low as

less than [1atm%] (limit of detection), and it turns out that diffusion of a potassium can be prevented.

[0060] To drawing 8, they are SiC and Si₃N₄ as a comparison ingredient. A pellet (46% of porosity) is produced and the result of having investigated the situation of the diffusion of a potassium when carrying the powder of a potassium nitrate and performing same heat treatment is shown. When the potassium levels from the front face in contact with a potassium nitrate to a depth of about 1mm are similarly measured by EPMA about the pellet cross section after heat treatment, as shown in drawing, it turns out that the potassium has diffused all to the interior of a pellet.

[0061] The thickness below the average pore size shows the relation of the coefficient of thermal expansion of the direction of passage of the glass thickness and ceramic support when forming an interlayer and a diffusion prevention layer to a cordierite honeycomb structure object at drawing 9. The thickness of a diffusion prevention layer (Y2 O₃) set to 0.3 micrometers and 0.6 micrometers, produced the ceramic support to which an interlayer's (ZnO) thickness was changed in 0.2-0.8 micrometers per the each, and measured the coefficient of thermal expansion of the direction of passage by the approach mentioned above. It is shown that the coefficient of thermal expansion is changing and the optimal thickness exists about each thickness of an interlayer and a diffusion prevention layer with the combination of the thickness of an interlayer (ZnO) and a diffusion prevention layer (Y2 O₃) as shown in drawing. Since a coefficient of thermal expansion and contraction change with each formation approach of an interlayer and a diffusion prevention layer, an ingredient, and particle size, this is predicted to be that from which an optimum value also differs according to those combination.

[0062] In case a diffusion prevention layer (Y2 O₃) is formed in drawing 10 with a dip method, it carries out to DIP liquid by repeating a series of processes dried [are immersed and] and calcinated two or more times, and the relation between the count of a repeat and the coefficient of thermal expansion of the direction of passage is shown in it. The inside of drawing, and Y2 The DIP liquid and Y2 O₃ B liquid which prepared O₃ A liquid using the metallic-oxide particle are the DIP liquid which prepared the metal alkoxide as a start raw material. The coefficient of thermal expansion of the direction of passage is decreasing, so that from this drawing and the count of a repeat increases, and it is predicted that it is the result of burying the very small crack produced in the process in which it results [from the immersion to the DIP liquid which is the 1st time] in baking by repeating with 2 times and 3 times. Thus, the effectiveness which controls diffusion can be heightened by adopting as DIP liquid the approach of repeating a series of processes dried [are immersed and] and calcinated two or more times.

[0063] In addition, although the above-mentioned example described only diffusion of the potassium as a catalyst component, even when other alkali metal or alkaline earth metal are made to support, it is checking that the same effectiveness is acquired. Moreover, it is checked also about SiC(s) other than cordierite, Si₃N₄, and a mullite as a honeycomb structure object that the same effectiveness is acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical partial expanded sectional view showing the configuration of the ceramic catalyst object which supported the catalyst to the ceramic support of this invention which has a diffusion prevention layer.

[Drawing 2] The typical partial expanded sectional view showing the configuration of the ceramic catalyst object which supported the catalyst to the ceramic support of this invention in which (A) has a diffusion prevention layer and an interlayer, and (B) are the A section enlarged drawings of (A).

[Drawing 3] It is the X diffraction chart which shows that there is no reactivity of the diffusion prevention lamination ingredient and potassium of this invention.

[Drawing 4] TiO₂ used as a comparison ingredient in this invention example It is the X diffraction chart which shows that a potassium reacts.

[Drawing 5] ZrO₂ used as a comparison ingredient in this invention example It is the X diffraction chart which shows that a potassium reacts.

[Drawing 6] It is drawing showing the potassium-levels distribution inside the ceramic support in this invention examples 2, 3, and 7.

[Drawing 7] It is drawing showing the potassium-levels distribution inside the diffusion prevention lamination ingredient of this invention from which porosity differs.

[Drawing 8] SiC and Si₃N₄ which are a comparison ingredient It is drawing showing internal potassium-levels distribution.

[Drawing 9] It is drawing showing the relation between the thickness of a diffusion prevention layer and an interlayer, and the coefficient of thermal expansion of the direction of passage.

[Drawing 10] It is the related **** Fig. of the count of a repeat of a dip method, and the coefficient of thermal expansion of the direction of passage.

[Translation done.]

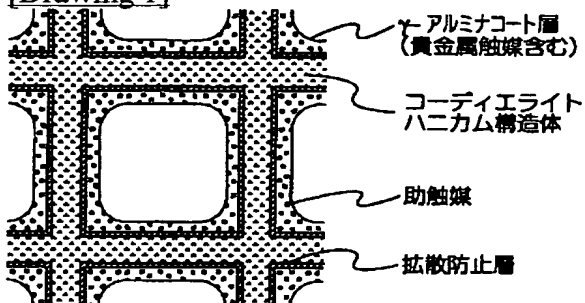
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

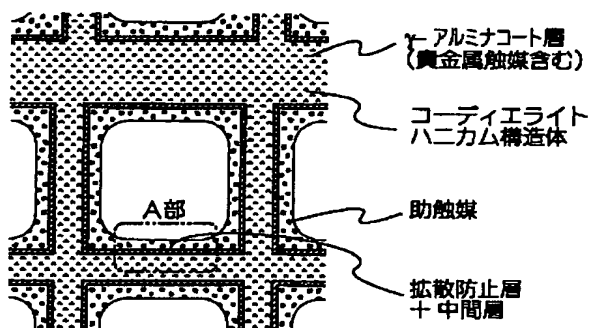
DRAWINGS

[Drawing 1]

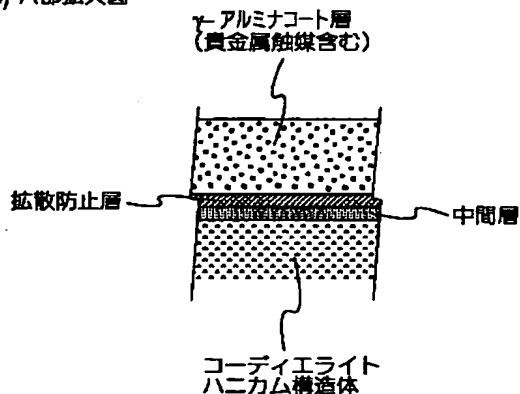


[Drawing 2]

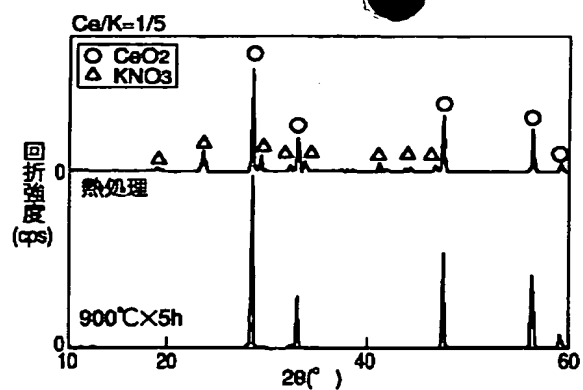
(A)



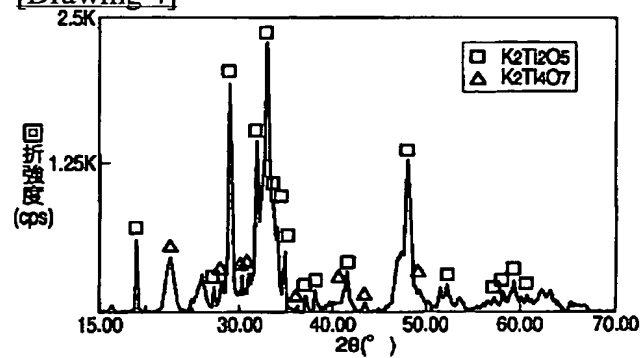
(B) A部拡大図



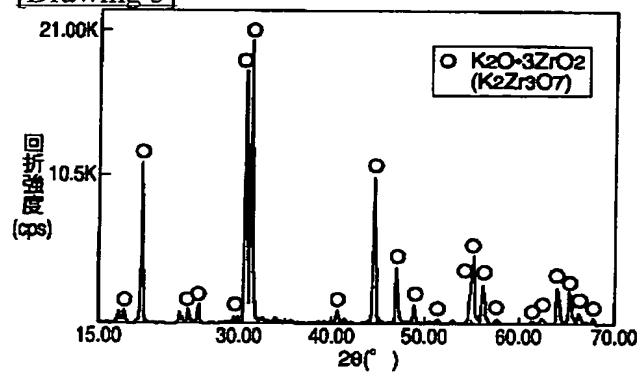
[Drawing 3]



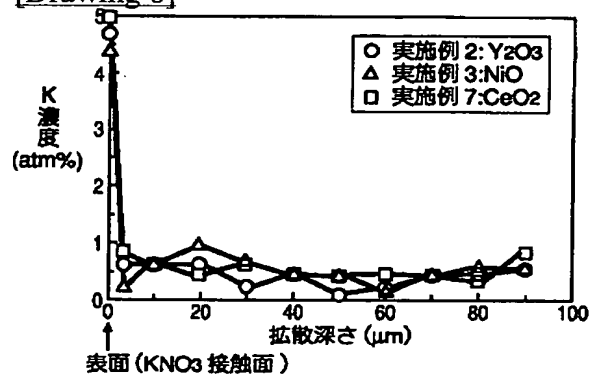
[Drawing 4]



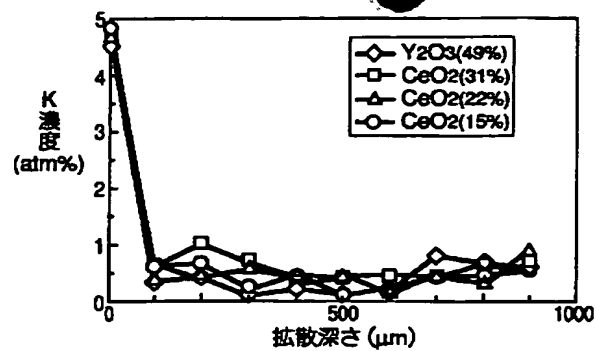
[Drawing 5]



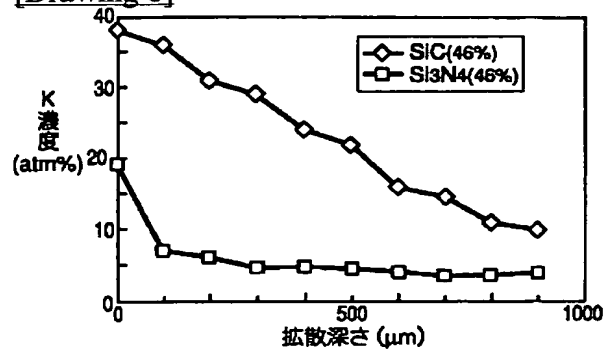
[Drawing 6]



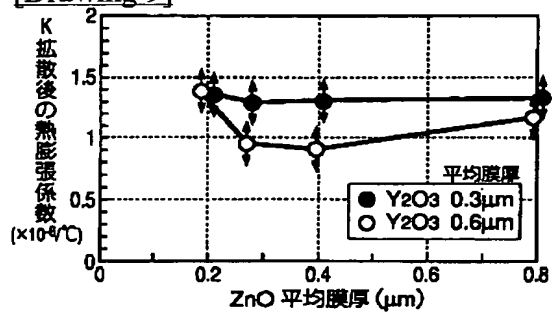
[Drawing 7]



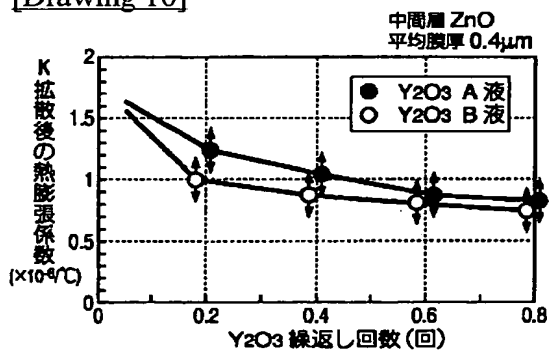
[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.